

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jeanne CONDAMIN

Attachée de recherches au C. N. R. S.

1^{re} Thèse :

**RECHERCHES sur les SPECTRES d'ETINCELLE
d'ALLIAGES de PLOMB, ETAIN, ANTIMOINE et
de MÉLANGES d'OXYDES des MÊMES MÉTAUX**

2^{ème} Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 17 Décembre 1960 devant la Commission d'Examen :

M.M. G. DEJARDIN

Président

R. PARIS

J. JANIN

R. RICARD

} Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jeanne CONDAMIN

Attachée de recherches au C. N. R. S.

1^{re} Thèse :

**RECHERCHES sur les SPECTRES d'ETINCELLE
d'ALLIAGES de PLOMB, ETAIN, ANTIMOINE et
de MÉLANGES d'OXYDES des MÊMES MÉTAUX**

2^{me} Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 17 Décembre 1960 devant la Commission d'Examen :

M.M. G. DEJARDIN	Président
R. PARIS	} Examineurs
J. JANIN	
R. RICARD	

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN MM. SOLLAUD
de LARAMBERGUE MENTZER
DOEUVRE MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. BERNARD	Physique industrielle
DEJARDIN	Physique générale	DUFAY J.	Astronomie
DOUIN	Botanique	NIGON	Zoologie expérimentale
EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral	GAUTHIER H.	Géologie
COURTY	Chimie-Physique	VIRET	Géologie
PRETTRE	Chimie Industrielle	WAUTIER	Zoologie
KUHNER	Microbiologie et Mycologie	CHOPIN	Chimie biologique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	CUEILLERON	Chimie
PÂRIS	Chimie Minérale	BRACONNIER	Mathématiques
AUMERAS	Chimie	EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
COLONGE	Chimie Organique	JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
FLANDRIN	Géologie Appliquée	SARAZIN	Physique nucléaire
JANIN	Physique expérimentale	BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM. BOUTILLIER	Minéralogie	MM. GRANDMONTAGNE	Physique
MESNARD	Physique	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique		

Maîtres de Conférences

MM. TEICHNER	Chimie Industrielle	MM. LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
DEPRAZ	Physique nucléaire	PERES	Physiologie
FERON	Mathématiques	UZAN	Physique S. P. C. N.
GAUME	Physique	CHENEVOY	Géologie appliquée
MERLIN	Chimie M. P. C.	Mlle MAITROT	Physique
PACHECO	Chimie Biologique	CHANEL	Psychophysiologie
PAVANS		ASCH	Physique
de CECCATTY	Zoologie	DUFAY M.	Physique
PHILBERT	Physique nucléaire	GINET	Zoologie
BERSILLON	Physiologie végétale S. P. C. N.	MAURY	Mathématiques
DAVID L.	Géologie	MICHEL	Minéralogie
GAUTHIER J.	Chimie	Mme ERICSON	Physique générale
LAFORGUE	Physique		

Maîtres de Conférences adjoints

MM. PIERRON	Chimie	M. LEMONDE	Physique
-------------	--------	------------	----------

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET



A Monsieur le Professeur RICARD
Doyen de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon

A la mémoire de mes Parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Les travaux faisant l'objet de cette thèse ont été effectués au laboratoire de Physique de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur R. RICARD - Je tiens à lui exprimer ma très vive reconnaissance pour l'aide constante qu'il m'a apportée et les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Que Monsieur le Professeur DEJARDIN, directeur de l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon, veuille bien accepter l'expression de ma très respectueuse et profonde gratitude. Il a bien voulu suivre mon travail avec sollicitude et accepter de présider le jury de thèse.

Je voudrais aussi remercier Monsieur le Professeur PARIS, mon parrain de recherches au CNRS, et Monsieur le Professeur JANIN qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer au Jury et auprès de qui j'ai trouvé conseils et accueil bienveillant.

INTRODUCTION

Alors que dans la majorité des travaux de spectrographie quantitative, on envisage les déterminations d'éléments à l'état de traces, ou de concentrations de l'ordre de quelques pour cent, nous avons été amenés à étudier des alliages binaires à toutes concentrations. Le problème a été posé par l'analyse de monnaies romaines en argent-cuivre pour lesquelles on ne pouvait utiliser que des méthodes non destructives et dont le taux d'argent variait entre 300 ‰ et 850 ‰. Une méthode spectrographique a été mise au point (1). Les résultats ont été satisfaisants et confirmés par l'analyse chimique lorsque cela était possible. Aussi avons-nous essayé d'étendre ce procédé d'analyse à d'autres alliages binaires : Sn-Pb ; Pb-Sb ; Sn-Sb ; dans lesquels les concentrations en atomes de chaque élément sont de l'ordre de 10 à 90 %. Les mélanges d'oxydes correspondants (SnO₂ - PbO) (PbO - Sb₂O₃) (SnO₂ - Sb₂O₃) ont également été étudiés. Puis nous avons passé aux alliages ternaires Sn-Pb-Sb et aux mélanges d'oxydes correspondants SnO₂-PbO-Sb₂O₃. Toutes ces études ont été faites en utilisant comme source d'excitation l'étincelle électrique. Pour le mélange SnO₂-PbO des essais ont été faits aussi avec l'arc continu électrique.

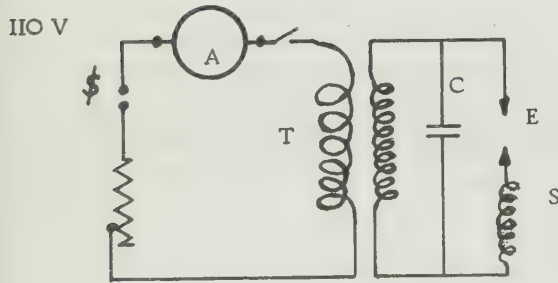
CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A - APPAREILLAGE.

I) - Dispositif électrique. (fig 1).

Étincelle condensée, non contrôlée, le circuit primaire est alimenté par le courant alternatif 110 V stabilisé à l'aide d'un stabilisateur de tension :



- Intensité dans le primaire 1,6 A.
- Différence de potentiel aux bornes du secondaire du transformateur T 15 000 V.
- Capacité C $3 \times 10^{-3} \mu\text{F}$.
- Self S : nulle pour les alliages (il n'y a que la self résiduelle du circuit) 20 μH pour les oxydes.
- Distance entre les électrodes E et S réglée par une cale de verre :
3,9 mm pour les alliages ;
2,6 mm pour les oxydes.

II) - Dispositif Optique.

Spectrographe à prisme de CORNU, du type "médium" à optique de quartz.

Objectif de chambre et lentille du collimateur ont même distance focale $f = 1 \text{ m}$ pour les raies D du sodium.

Diamètre de l'objectif de chambre 60 mm.

Largeur de la fente : 20 μ pour l'analyse qualitative
70 μ pour l'analyse quantitative.

Pour obtenir un éclaircissement uniforme de la fente, ce qui est nécessaire en analyse quantitative, on place une lentille auxiliaire le plus près possible

de la fente et l'on dispose la source de telle façon que son image se forme sensiblement dans le plan du prisme. La fente joue un rôle de diaphragme et il est essentiel que la source soit rigoureusement centrée sur l'axe optique, car l'éclairement du prisme et celui de l'objectif de chambre varient très rapidement lorsque la source se déplace latéralement, de part et d'autre de sa position normale.

Les expositions sont faites à temps variable. Le temps d'exposition de chaque spectre est fractionné à l'aide d'un secteur tournant à échelons, disposé immédiatement devant la fente du spectrographe et entraîné par un moteur asynchrone alimenté par le courant alternatif du secteur. Les temps d'exposition varient en progression géométrique de raison 2,51. La vitesse de rotation du secteur est d'environ 600 tours/minute. La région photographiée s'étend de 2 435 Å à 4 050 Å.

III) - Electrodes - Plaques - Photomètre -

a) Electrodes -

Pour les alliages nous avons utilisé une électrode plane constituée par l'alliage à étudier et une contre-électrode verticale de graphite : Carbone-Lorraine N° 207, diamètre 10 mm, taillée en cône d'angle au sommet 90°.

Pour les oxydes, nous avons utilisé deux électrodes verticales de graphite de 10 mm de diamètre, l'électrode supérieure est taillée en cône avec une angle au sommet de 70°, celle du bas est creusée à l'aide d'une fraise et reçoit la poudre dans un cratère de 5 mm de profondeur et de 2,5 mm de diamètre.

b) Plaques -

Lumière - Lumitec N 17

Elles sont développées 3 mn dans un révélateur à hydroquinone.

Le bain horizontal est agité manuellement pendant la durée du développement, afin de rendre le bain homogène à la surface de l'émulsion et d'éviter l'effet Eberhard : ralentissement du développement d'une raie intense, dû à la libération de nombreux ions bromure qui entravent l'action du révélateur.

La température de développement est 20° C. Une variation de $\pm 2^\circ$ amène une très forte variation de densité optique des raies et modifie le gamma des plaques. Le facteur de contraste et la densité croissent avec la température.

Les plaques sont fixées 10 minutes dans un fixateur à thiosulfate de sodium, puis lavées 1 heure à l'eau courante, et séchées à l'air libre : 3 heures

c) Les mesures de densité optique ont été faites au densitomètre HUET de la Société Générale d'Optique.

B - PREPARATION DES ALLIAGES ETALONS.

De très nombreux travaux indiquent l'importance du mode de préparation des échantillons et l'influence de l'état physique et de "l'histoire métallurgique" de ces échantillons sur les résultats spectrographiques. A. CAMUNAS (2) signale que le fait de négliger le facteur état physique d'un alliage peut provoquer dans le dosage spectrographique de ses éléments des erreurs allant dans certains cas jusqu'à 40 %.

H. TRICHÉ dans de nombreuses études (3, 4, 5, 6, 7, 8) montre l'importance de l'état structural des alliages dans les résultats d'une analyse spectrographique, importance d'autant plus grande que l'aire touchée par l'étincelle est plus faible, l'étude de la structure et de l'hétérogénéité d'un alliage peut alors être faite par spectrographie (9, 10).

Analysant des bronzes dont les teneurs en cuivre et en étain sont identiques, R. PETIT (11) aboutit à des résultats très différents et conclut que la valeur du rapport des intensités $\frac{Sn}{Cu}$ dépend essentiellement de l'état structural déterminé par la solidification. L'influence du traitement thermique subi par l'alliage a été étudiée en particulier par LOPEZ de ASCONA, CAMUNAS A PUIG, LAGO et Martin Luis JIMENO (12, 13, 14, 15).

Le simple vieillissement à la température du laboratoire peut produire des modifications structurales, par exemple par la décomposition de cristaux mixtes sursaturés (16).

Il semble que l'usinage de pièces puisse amener aussi une modification de l'état structural. Dans le cas d'alliages Ag - Cu nous avons remarqué que des échantillons coulés et aplatis ensuite à la presse donnaient des intensités relatives de raies différentes de celles obtenues avec des échantillons identiques mais non passés à la presse.

SMITH (17) et ROUIR (18) recommandent de faire les analyses avec des échantillons dans le même état structural pour éviter les erreurs dues à des différences de traitement métallurgique.

A côté de la nécessité d'obtenir une même structure pour les différents échantillons à comparer, il y a celle d'obtenir une structure à gains fins (19). Dans ce cas, l'aire touchée par l'étincelle comporte de nombreux grains et l'on a un effet de moyenne, sinon l'étincelle risque de se fixer préférentiellement sur un grain qui n'a pas forcément la même composition que l'ensemble. Pour obtenir une cristallisation fine, il suffit d'un refroidissement rapide des alliages en fusion (20) (21).

Toutes ces considérations nous montrent d'une part la nécessité d'obtenir

des étalons de structure identique à cristaux fins et d'autre part font comprendre la difficulté de comparer des étalons préparés au laboratoire et des échantillons prélevés sur des pièces finies ou des lingots de provenance industrielle (11).

Pour la préparation de nos alliages, nous avons opéré chaque fois avec une technique identique, en nous attachant à deux points : éviter l'oxydation, avoir un refroidissement rapide.

Pour éviter l'oxydation - SCHUBERT et CRUZE (22) fabriquent des alliages étain-plomb dans un courant d'azote et sous une couche de graphite. SCHLEICHER et CLERMONT (23) utilisent un courant d'hydrogène. BRECKPOT, CREFFIER, PERLINGHI (24) pour des alliages étain-plomb-bismuth, opèrent la fusion sous vide dans un tube de Pyrex, à température modérée. H. K. NAUSESTER (25) pour des alliages d'antimoine ou d'étain avec du plomb, fond le mélange recouvert de charbon pur sur un bec de gaz. Nous nous sommes arrêtés au mode suivant : les alliages sont préparés par fusion directe, en utilisant les métaux à l'état pur - produits Merck - la pureté est contrôlée par spectrographie. Les quantités de métaux correspondant aux concentrations désirées sont pesées. Le poids de chaque alliage est d'environ 40 g. La fusion se fait rapidement dans un creuset de porcelaine non vernissée, sur bec Mecker, les métaux sont recouverts d'une couche très épaisse de graphite qui empêche l'oxydation en cours de fusion. Le liquide agité, au préalable, est coulé dans une petite lingotière dès que la fusion est produite afin d'éviter des pertes par volatilisation ou une oxydation, particulièrement lorsque l'alliage contient de l'antimoine. Le refroidissement est immédiat, à cause de la petite quantité d'alliage - ce qui, nous avons vu, est essentiel, si l'on veut avoir de fins cristaux. Les alliages préparés sont analysés chimiquement afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu oxydation ou perte sur l'un des constituants au cours de la fabrication. La surface des lingots est polie avec soin en utilisant des papiers abrasifs de plus en plus fins et ensuite des solutions d'alumine sur feutre.

Il semble bien que nous ayons obtenu des échantillons satisfaisants au point de vue structural, car ayant pris de très nombreux clichés, en des points différents, d'un même échantillon, puis ayant recommencé avec des échantillons de même composition, mais de fabrications distinctes, nous avons obtenu une très bonne reproductibilité du rapport d'intensité de deux raies d'éléments différents.

Pour nous mettre le plus possible à l'abri des variations dues à l'état structural, nous avons utilisé une surface plane de l'échantillon, et une contre-électrode de graphite, cette méthode étant moins sensible aux effets du traitement métallurgique que celle où l'on utilise deux électrodes de l'échantillon (26). F. G. BARKER (27) par l'emploi de cette technique et opérant avec un acier recuit, trempé, et revenu ne trouve aucune influence de l'état physique sur les résultats de l'analyse spectrographique. COHEUR (28) indique que des

recherches multiples ont conduits à diminuer fortement la self-induction du circuit secondaire pour réduire l'influence de l'historique métallurgique des échantillons sur la précision des dosages. C'est une des raisons pour lesquelles nous n'avons laissé que la self-résiduelle.

Sur chaque échantillon, cinq spectres distincts sont pris en des points différents et l'on fait la moyenne des résultats trouvés. Après chaque étincelage, la surface est nettoyée et la contre-électrode de graphite est changée. Certains auteurs (29, 30) font deux ou trois expositions superposées correspondants à différentes parties de l'échantillon, nous avons préféré ne pas superposer les spectres, car si l'on tombe sur une inclusion ou une ségrégation le résultat est complètement aberrant et il est possible de l'éliminer avec des spectres séparés.

C - PREPARATION DES MELANGES D'OXYDES.

On a préparé des mélanges étalons d'oxydes d'étain, de plomb, d'antimoine, en utilisant des produits Merck pour SnO_2 et Sb_2O_3 et l'oxyde de plomb PbO Prolabo. Leur pureté a été contrôlée par spectres d'arc ; elle était suffisante pour le travail que nous avons en vue, les impuretés trouvées n'existant qu'à l'état de traces très faibles.

Les oxydes sont broyés au mortier d'agate, tamisés au tamis 18 (AFNOR) puis mis à l'étuve trois heures à 110° . Après pesée, les oxydes sont mélangés dans un mortier à l'aide d'une spatule. Cette opération demande une quinzaine de minutes pour obtenir un mélange homogène. Ce poids de chaque mélange est d'environ 1 g, les pesées sont faites à 0,1 mmg près.

D - PRINCIPE DE LA METHODE D'ETUDE DES SPECTRES ET MODE OPERATOIRE

I - Définition du facteur analytique ΔS .

La méthode utilisée est la méthode des paires de raies homologues de GERLACH (31) qui nécessite la construction de courbes caractéristiques de plaques.

La partie impressionnée d'une émulsion photographique qui a reçu une lumination $L = E t$ (E éclaircissement, t durée de l'exposition, présente après traitement une densité optique d).

$$d = \log_{10} \frac{\varphi_0}{\varphi} \quad \varphi_0 = \frac{\varphi_0}{\varphi} \quad \varphi_0 = \text{opacité}$$

φ_0 = flux lumineux maximum qui traverse une partie non exposée, mais développée de la plaque.

φ = flux lumineux qui traverse la partie la plus noire de la raie.

Les flux φ_0 et φ sont proportionnels aux déviations D_0 et D du spot du galvanomètre du densitomètre. Pour un flux transmis nul le spot est au zéro :
 $d = \log \frac{D_0}{D}$

Si l'on trace la courbe expérimentale donnant d en fonction de $\log L$, on obtient, une courbe caractéristique de l'émulsion (courbe de HURTER et DRIFFIELD - (32) qui comporte toujours une partie rectiligne AB. (fig 2). L'équation de cette partie rectiligne peut s'écrire :

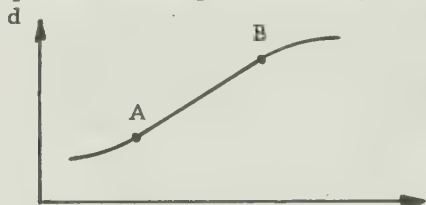


Figure 2

γ et m étant des constantes de l'émulsion.

Soit $d = \gamma (\log L - \log a)$

$$d = \gamma \log \frac{L}{a}$$

γ qui donne la pente de la droite porte le nom de facteur de contraste, a représente l'inertie de la plaque.

Pour faire varier $L = E t$, on peut :

1°/ Laisser t constant et faire varier E ou, ce qui revient au même, l'intensité I qui est proportionnelle à E , le facteur de proportionnalité ne dépendant que des conditions géométriques, donc de l'appareillage.

2°/ Laisser l'intensité I constante et faire varier le temps d'exposition t (les expositions étant continues). Nous constatons que les courbes obtenues ne présentent pas la même pente dans les deux cas, en général la pente est plus forte dans le premier cas que dans le deuxième $\gamma_I > \gamma_t$. Ceci met en défaut la loi de réciprocité entre éclairement (ou intensité) et temps, énoncée par BUNSEN et ROSCOE en 1862, et SCHWARZSCHILD (33) proposa la relation suivante : $L_e = E t^p$.

L_e étant la lumination efficace qui produit l'effet photochimique sur la plaque, inférieure à la lumination réelle $L = E t$.

p : coefficient de Schwarzschild qui dépend de l'émulsion et varie en général entre 0,8 et 1.

$$d = \gamma \log \frac{E t^p}{a}$$

ou en faisant intervenir I :

$$d = \gamma (\log I + p \log t - \log a').$$

Soient deux radiations A et B dont les intensités lumineuses sont I_A et I_B . Sur la plaque, les deux raies correspondantes ont les densités d_A et d_B .

$$d_A = \gamma_A (\log I_A + p \log t_1 - \log a'_A)$$

$$d_B = \gamma_B (\log I_B + p \log t_2 - \log a'_B)$$

Nous avons vérifié que le gamma de la plaque reste constant entre 2 500 Å et 3 100 Å. $\gamma_A = \gamma_B$

Faisons varier la durée d'exposition en laissant les éclairagements constants et traçons les courbes caractéristiques

$d = f(\log t)$ pour les 2 raies A et B.

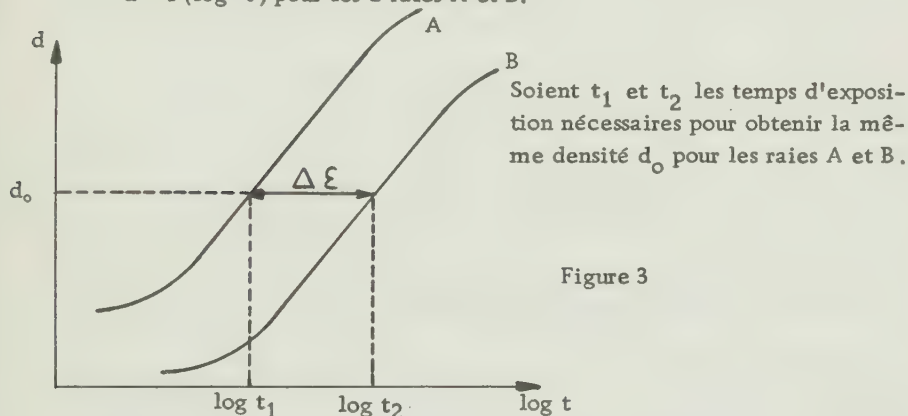


Figure 3

$$\log I_A + p \log t_1 - \log a'_A = \log I_B + p \log t_2 - \log a'_B$$

$$\log t_2 - \log t_1 = \frac{1}{p} \log \frac{I_A}{I_B} + k$$

Cette quantité $\Delta \epsilon = \log t_2 - \log t_1$ qui peut être lue directement sur le graphique dans la région où les courbes caractéristiques sont linéaires est appelée différence d'efficacité et nous servira de facteur analytique.

Le facteur k dépend des différences d'inertie de la plaque pour les radiations A et B. L'inertie varie peu lorsque les radiations ont des longueurs d'onde très voisines, ce qui est en général le cas pour les raies d'analyses.

Quant au facteur p nous l'avons déterminé. Mais utilisant la méthode du secteur à échelons particulièrement étudiée par BRECKPOT dans de nombreuses publications (34), les expositions sont intermittentes et l'exposant de t qui intervient dans la lumination efficace L n'est pas le coefficient de SCHWARZSCHILD p qui correspond à des expositions continues, mais un exposant r généralement différent de p et la différence d'efficacité sera indiquée dans ce cas par ΔS .

$$\Delta S = \frac{1}{r} \log \frac{I}{I_B} A + k = K \log \frac{I}{I_B} A + k \quad K = \frac{1}{r}$$

II - Détermination des exposants p et r.

Puisque $d = \gamma \log I t^p + c$.

Si le temps restant constant, l'éclairement varie, nous avons $d = \gamma \log I + k$.

γ est la pente de la droite $d = f(\log I)$, nous l'appellerons γ_I

Si l'éclairement restant constant, c'est-à-dire I restant constant, t varie.

- a) d'une façon continue, nous avons : $d = \gamma p \log t_C + k'$

(t_C indique une exposition continue).

- b) d'une façon intermittente, nous avons : $d = \gamma r \log t_s + k''$

(t_s indique une exposition intermittente.)

$\gamma \times p$ que nous appellerons γ_t est la pente de la droite

$d = f(\log t)$ quand l'exposition est continue.

$\gamma \times r$ que nous appellerons γ_s est la pente de la droite

$d = f(\log t)$ quand l'exposition est intermittente.

$$\text{Donc } p = \frac{\gamma_t}{\gamma_I} \quad r = \frac{\gamma_s}{\gamma_I}$$

Pour déterminer p et r, il suffit donc de déterminer γ_I γ_t γ_s

Nous avons opéré de la façon suivante :

La source utilisée est une lampe à hydrogène, parfaitement stable, donnant des radiations d'intensité constante (spectre continu).

Les expositions à temps constant (2 minutes) et à intensité variable sont obtenus en plaçant devant la fente, un filtre Huet à trois échelons dont les facteurs de transmission sont 5 % - 36 % - 100 %, neutre pour les radiations comprises entre 2600 Å et 4 000 Å.

Les expositions continues à intensité constante et à temps variable (15 s, 30 s, 60 s, 120 s, 240 s) sont faites en supprimant le filtre.

Pour les expositions intermittentes à intensités constante, le secteur à échelons est placé devant la fente.

Les mesures de γ_I , γ_t , γ_s , sont effectuées sur une même plaque pour éviter les fluctuations d'une plaque à l'autre.

Tableau 1

λ	2610 Å	2850	3 130	3 480
I	1,05	1,04	1,09	1,40
t	0,91	0,90	0,94	1,12
s	1,09	1,11	1,13	1,36

Le facteur de contraste pratiquement constant entre 2600 Å et 3 100 Å augmente ensuite rapidement.

Tableau 2

λ	2610 Å	2850	3 130	3 480
p	0,87	0,86	0,86	0,80
r	1,03	1,04	1,03	0,97

Entre 2600 Å et 3 100 Å nous avons p et r constants.

r est très proche de l'unité. BRECKPOT (34-a) signale la similitude des pentes γ_I et γ_s , ce qui le conduit à penser que si I et t_c ne sont pas réciproques I et t_s peuvent l'être. WEBB (35) a montré que le défaut de réciprocité disparaît quand l'illumination est faite à l'aide d'expositions dont la fréquence d'inter-ruption est suffisamment élevée.

Nous avons mesuré γ_s pour le spectre continu de l'hydrogène et pour les raies du cuivre obtenues par étincelle, dans les mêmes régions de longueur d'onde.

Tableau 3

Régions		2600 Å	2800	3 200	3 400
γ_s	sp. continu	1,13	1,09	1,13	1,26
γ_s	raies	1,07	1,07	1,17	1,33

Nous ne trouvons pas de différences significatives contrairement aux résultats de STROCK (36) qui trouve une pente beaucoup plus forte dans le cas de la raie du Cuivre 5782 Å, que dans le cas du spectre continu dans la même

région. Nos résultats sont comparables à ceux de AHRENS (37) et de PIERCE et NACHTRIEB (38). L'erreur apportée par la présence du fond continu est peu importante si comme c'est le cas ici, sa densité suit une loi analogue à celle de la densité des raies qui se superposent à ce fond.

III - Effet d'intermittence

Enfin, l'effet d'intermittence peut venir perturber les valeurs de la densité trouvée (35, 39, 40, 41, 42, 43). La densité obtenue est moindre, pour une même durée totale d'illumination, avec un éclairage discontinu qu'avec un éclairage continu. Cette diminution de l'effet photographique varie avec la vitesse de rotation du secteur et pour une vitesse donnée elle est d'autant plus forte que l'angle d'ouverture est plus petit et elle dépend de l'intensité. En tout cas PHELINE et CASTRO (44) montrent qu'entre 200 et 1200 tours par minute, les courbes caractéristiques obtenues en étincelle avec la raie du Fer 2517, 12 Å restent parallèles. Dans la méthode utilisée nous ne faisons pas intervenir les densités absolues des raies, mais simplement des densités relatives, les raies comparées sont enregistrées avec une même vitesse de rotation du secteur. La variation de l'effet d'intermittence due à la variation de l'angle d'ouverture est plus ennuyeuse. En effet, si nous avons à comparer une raie très intense et une raie faible, une même densité d sera obtenue pour la première à l'aide d'un échelon d'ouverture beaucoup plus petite que pour la deuxième et pour lequel la diminution de l'effet photographique sera beaucoup plus marquée, les raies risqueront de ne pas être parallèles. D'où la nécessité de ne pas comparer des raies d'intensités trop différentes. D'ailleurs avec des raies d'intensité très différentes intervient l'effet de retard du développement qui fait que la vitesse de développement est d'autant plus faible que l'intensité de la raie est plus forte. Il reste à craindre lorsqu'on utilise le secteur à échelons avec une source intermittente, comme l'étincelle, un effet de stroboscopie (45). En fixant la vitesse à 800 tours par minute PHELINE et CASTRO (44) n'observent aucun effet stroboscopique. La vitesse de 600 tours par minute que nous avons choisie nous met à l'abri de cet effet qui se manifeste par des irrégularités dans la courbe caractéristique, les faibles intensités correspondant aux échelons de petite ouverture étant anormalement éteints. Dans nos courbes caractéristiques nous n'avons pas constaté un tel phénomène.

Malgré les défauts inhérents au secteur à échelons, nous avons adopté ce dernier, de préférence au filtre à échelons qui permet des poses à temps constant et à intensité variable, car il est très difficile d'obtenir des filtres rigoureusement neutres pour différentes régions spectrales (46). D'autre part, nous avons montré que le coefficient r qui intervient dans la lumination efficace, dans le cas d'utilisation du secteur est très proche de l'unité, ce qui entraîne un défaut de réciprocité très faible et un parallélisme presque parfait des courbes caractéristiques $d = f(\log t)$.

Nous avons pris la précaution de mesurer ΔS pour la même densité d_0 située sensiblement au milieu de la partie rectiligne de la caractéristique ($d_0 = 1$).

BRECKPOT (34 -a) signale que dans la région de γ constant il n'a constaté aucune différence due à la variation de l'inertie en passant d'un type de plaque à un autre et il trouve même ΔS . Nous avons trouvé un résultat différent en passant d'une plaque lente à une plaque rapide. Aussi nous sommes-nous toujours tenus au même type de plaques et nous n'avons pas observé de différences caractéristiques en passant d'un lot à un autre.

IV - Relation entre le facteur analytique ΔS et le nombre d'atomes des éléments en présence.

L'intensité I d'une raie d'un élément est liée au nombre d'atomes N de cet élément, présents dans l'échantillon, par la relation :

$$I = k N^m$$

k et m étant des constantes dépendant de la raie et des conditions d'excitation m est généralement inférieur à 1. Lorsque les concentrations de l'élément croissent, dans la plupart des cas, m décroît, car il se produit un phénomène d'auto-absorption.

Considérons deux raies d'intensité I_A et I_B appartenant respectivement aux éléments A et B.

$$\text{Dans l'équation } \log \left(\frac{t_2}{t_1} \right) = \Delta S = K \log \frac{I_A}{I_B} + k$$

remplaçons I_A et I_B par leurs valeurs :

$$S = K \log \frac{k_A N_A^{m_A}}{k_B N_B^{m_B}} + k$$

$$S = K \log \frac{N_A^{m_A}}{N_B^{m_B}} + C$$

Si l'élément B entre en quantité massive dans l'échantillon, on peut considérer $N_B^{m_B}$ constant lorsque N_A varie. Dans ce cas l'exposant m_A reste constant puisqu'il n'y a que de très faibles proportions de A, pour la même raison les conditions physiques de l'étincelle ne seront pas influencées par la modification du rapport $\frac{N_A}{N_B}$, K et C resteront les mêmes et l'on pourra s'attendre à trouver des courbes linéaires pour $\Delta S = f \left(\log \frac{N_A}{N_B} \right)$, c'est généralement ce qui se produit. Mais l'on peut se demander ce qui se passe, lorsque l'un des éléments ne prédomine pas massivement. Nous verrons, qu'à la condition de choisir convenablement les raies comparées on obtient encore des courbes présentant d'assez longs tronçons rectilignes. En arc, BRECKPOT (34-a) obtient des courbes linéaires pour des mélanges d'oxydes ($Nb_2O_5 + Ta_2O_5$) entre 20% et 80 % de Niobium en poids.

CHAPITRE II

ALLIAGES BINAIRES

Les alliages analysés couvrent les zones de concentrations suivantes - en poids -

<u>Alliage Sn - Pb</u>	Sn	5 %	à	90 %
<u>Alliage Sn - Sb</u>	Sn	10 %	à	90 %
<u>Alliage Sb - Pb</u>	Sb	5 %	à	95 %

Des essais de dosages d'éléments à taux élevés dans les alliages paraissent peu nombreux. SCHUBERT et CRUZE (48) analysent des alliages binaires Sn - Pb contenant de 0 à 100 % Pb, en utilisant l'étincelle condensée et la méthode du secteur tournant logarithmique, ils ne trouvent pas de proportionnalité entre l'intensité des raies émises et la teneur en atomes de l'élément dans l'échantillon étudié. D. RAICHBAUM (49) étudie des alliages Sn - Pb où la teneur de Pb varie de 3 % à 97 % et des alliages Sn - Pb - Bi où les concentrations de chaque élément varient largement. Il se sert de l'arc continu (150 V, 7,5 A) et réalise l'évaporation complète de l'échantillon, ce qui le conduit à des résultats assez dispersés et à des erreurs relatives élevées. Enfin TOPALOV (50) fait une étude de courbes pour la détermination de hautes concentrations par analyse spectrale. Il nous a paru intéressant de faire une étude systématique, pour quelques alliages binaires et ternaires.

A - ANALYSE CHIMIQUE DES ALLIAGES.

Les principaux alliages étalons qui servent pour la courbe d'étalonnage sont analysés chimiquement, car malgré les précautions prises durant la fabrication on peut craindre que la composition finale ne soit pas exactement celle du départ.

I - Alliage ETAIN-PLOMB.

La prise d'essai d'environ 1,5 g est attaquée par NO_3H . Après évaporation à sec, il reste un résidu d'acide stannique SnO_2 , n (H_2O) insoluble en milieu acide et de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ soluble.

Dosage de l'ETAIN.

Le résidu est repris par NO_3H étendu ($\frac{1}{3}$) à ébullition, lavé à l'eau chaude contenant NO_3NH_4 jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus acide, séché, calciné sur bec (en humectant de quelques gouttes de NO_3H car SnO_2 est réductible) jusqu'à poids constant.

Dosage du PLOMB.

Le plomb est dosé dans le filtrat précédent par précipitation sous forme de CrO_4Pb . Le filtrat est additionné de $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na}$ de manière que l'on ait $4 < \text{PH} < 4,5$. On ajoute une solution bouillante de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Il se forme un précipité jaune et on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité devienne rouge orangé, le diamètre des grains augmente et la filtration est plus facile.

Le précipité est filtré sur verre fritté de porosité 4, lavé plusieurs fois à l'eau chaude et séché à l'étude à 110° .

L'erreur sur le dosage de l'étain est d'environ 0,2 %.

L'erreur sur le dosage du plomb est d'environ 1,2%.

Par exemple pour un échantillon à 50% Sn et 50% Pb on a trouvé : 49,9% Sn et 49,5 % Pb.

II - Alliage ANTIMOINE -PLOMB.

L'alliage (environ 1g) est attaqué par SO_4H_2 concentré et SO_4HK . On chauffe jusqu'à décoloration totale.

Après refroidissement on ajoute : eau distillée et acide tartrique destiné à complexer l'antimoine.

Dosage du Plomb

Après chauffage à 80°C on laisse reposer SO_4Pb . Après filtration, le précipité SO_4Pb est lavé avec SO_4H_2 et alcool, puis séché et pesé.

Dosage de l'antimoine

Le filtrat est lavé avec SO_4H_2 . On ajoute HCl concentré, on chauffe à 90° et l'on titre Sb avec BrO_3K en présence de méthyl orange.

Pour un alliage à 10 % Pb 90 % Sb.

Il a été trouvé : 10,4 % Pb 89,6 % Sb.

Pour un alliage à 92 % Pb 8 % Sb.

On a trouvé : 91,9 % Pb 8 % Sb.

Pour un alliage à 60 % Pb	40 % Sb.
On a trouvé : 60,5 % Pb	39,8 % Sb.

III - Alliage ETAIN - ANTIMOINE

Dosage de l'antimoine.

On attaque l'alliage par SO_4H_2 concentré + SO_4HNa . Après dilution, on dose l'antimoine comme précédemment, en milieu chlorhydrique, par le bromate de potassium en présence de méthylorange. Il faut opérer lentement, car la décoloration est instantanée. Le dosage de l'étain se révèle très difficile lorsque l'alliage contient plus de 50 % d'antimoine, mais le dosage de Sb est très précis.

Par exemple pour un alliage à 50 % de Sn et 50 % de Sb, on a trouvé :
Sb = 50,05 %.

- Pour un alliage à 30 % Sn - 70 % Sb on a : 69,9 % Sb.

90 % Sn - 10 % Sb on a : 9,98 % Sb.

10 % Sn - 90 % Sb on a : 89,9 % Sb.

Dosage de l'étain.

Dans le cas où l'alliage a une teneur en Antimoine, inférieure à 50 %.

Après avoir dosé l'antimoine, on ajoute à la solution un peu d'antimoine porphyrisé, on fait bouillir 15 minutes, en opérant dans une atmosphère de CO_2 . Après refroidissement on ajoute empois d'amidon + I K et l'on dose Sn avec une solution de Bromate de potassium $\frac{\text{N}}{10}$. Il y a apparition de la coloration bleue due à l'iode libéré par le bromate.

B - CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - Conditions electriques.

Le domaine de notre travail, n'étant pas celui des faibles concentrations nous avons choisi la technique de l'étincelle condensée, préférentiellement à l'arc. Grâce à ses paramètres variables : capacité, self, résistance, l'étincelle est d'une très grande souplesse et permet le choix des conditions optimales pour chacun des problèmes traités. D'autre part les questions de vaporisation sélective interviennent beaucoup moins que dans l'arc. Les auteurs sont généralement d'accord pour reconnaître qu'avec des échantillons d'alliages homogènes les meilleurs résultats sont obtenus par la technique de l'étincelle, surtout pour les substances à bas point de fusion, comme c'est le cas pour Pb et Sn. L'étincelle atteint une température d'électrode beaucoup plus basse que l'arc (51) et elle est recommandée en particulier pour les alliages d'étain et de plomb (52, 53).

Bien souvent le circuit secondaire comporte un éclateur tournant, qui fixe rigoureusement le nombre de décharges par seconde, l'étincelle est contrôlée. En l'absence d'éclateur le nombre de décharges n'est pas constant, car la tension disruptive dépend de nombreux facteurs : état de surface des électrodes, variation de la distance explosive au cours de l'exposition par usure des électrodes, humidité, ionisation de l'air, etc. . Cependant nous avons adopté une étincelle non contrôlée nos essais se sont révélés très reproductibles.

L'étincelle non contrôlée est recommandée en particulier par les spectrographistes anglais (54) pour les échantillons ferreux. CALLON et BURGNER (55) ainsi que KAISER (56) dans l'analyse de différents alliages ne trouvent pas de précision meilleure avec l'étincelle contrôlée.

Le choix des paramètres : capacité, self, résistance a été guidé par des considérations suivantes :

- a) - Une capacité C relativement faible a été utilisée (0,003 μ F) ainsi qu'un courant primaire de faible puissance (1,5 A sous 110 volts) afin d'éviter un échauffement exagéré des électrodes (57) et par suite une distillation fractionnée importante et des phénomènes gênants dûs aux vapeurs (58).

Il est reconnu que les décharges sont irrégulières lorsque la capacité est trop forte. D'autre part ayant choisi une self très faible (self résiduelle du circuit de l'ordre de 5 μ H) il nous fallait prendre C petit si nous voulions que la condition de décharge oscillante $R^2 < \frac{4L}{C}$ soit respectée.

- b) - Le choix d'une self additionnelle nulle, a été motivé surtout par la nécessité de réduire l'influence de l'état physique de l'échantillon. D'autre part la diminution de l'induction amène une augmentation de la fréquence des oscillations, et un accroissement de l'amortissement. La plus grande partie de l'énergie est dépensée au début de la décharge qui se fait à haute tension. Cette première oscillation est fortement ionisante et le spectre prend un caractère étincelle prononcé. Les hauts états d'énergie des atomes sont favorisés. Les temps de repos entre les décharges sont relativement longs et les électrodes restent presque froides (59). On peut redouter avec une self faible un fond continu assez intense donné par les raies de l'air, mais dans la région spectrale étudiée 2600 - 3050 Å, le fond continu n'est pas très gênant, d'autre part, nous n'avons pas eu à utiliser des raies de faible intensité, - cas où l'effet perturbateur du fond continu est le plus grand -. Nous avons essayé d'introduire une self de 20 μ H dans le circuit, mais les raies d'arc que nous utilisons pour l'analyse Pb 2873,32 ; Sn 2863,324 ; 3009,14 étaient considérablement élargies, difficilement mesurables et trop intenses.

- c) - La résistance du circuit secondaire ne comporte pas de résistance additionnelle, elle est constituée pas celle du circuit lui-même et par celle de l'intervalle inter-électrode.

- d) - Examen de la décharge à l'oscillographe cathodique. C'est une décharge oscillante très amortie, où l'on ne peut distinguer que très peu d'oscillations. On compte de trois à quatre décharges par demi-période, c'est à dire environ 350 décharges par seconde. Bien que l'étincelle ne soit pas contrôlée, le phénomène est très stable dans le temps.

II - Constance des conditions électriques.

Dans le cas de l'étincelle condensée, l'émission de lumière est due à la vapeur métallique libérée par l'électrode. L'impact des particules chargées sur la surface de l'électrode amène une émission de vapeur dont la vitesse moyenne dans l'inter-électrode est de 10^5 mm/s (70). La durée de la luminescence de ce nuage de vapeur est de l'ordre de 10^{-3} s. et varie avec les différents métaux et les gaz dans lesquels se fait la décharge (71). Il est difficile de déterminer la nature exacte du mécanisme de l'arrachement et du transport de la matière (72, 73, 74) et quant au mécanisme de l'émission de la lumière on ne peut l'expliquer uniquement par l'excitation thermique, les collisions entre les particules jouent certainement un grand rôle. En particulier, lorsque la self est très faible, le facteur de BOLTZMANN n'intervient plus dans la distribution des différents états d'énergie et les transitions sont réglés presque uniquement par les poids statistiques des termes.

Une source importante d'erreurs vient probablement des irrégularités dans l'arrachement de la matière de la surface de l'électrode et de ses mouvements dans l'interélectrode aussi est-il particulièrement important de veiller à la stabilité des conditions électriques. Pour cela, nous avons mesuré pour chacun des spectres enregistrés, le rapport des densités optiques de deux "raies de fixation" ayant une grande différence de potentiel d'excitation : raie d'arc et raie d'étincelle (75) et par suite très sensibles aux variations du champ électrique.

En particulier, pour les alliages contenant de l'étain, nous avons mesuré :

$$\begin{array}{llll} \text{Sn II} & 3351,97 & 5p^2 & 5p^2 \text{ } ^2D_{5/2} - 4f^2 \text{ } ^2F_{7/2}^{\circ} \\ & & & 7,37 \text{ eV} - 11,02 \text{ eV} \end{array}$$

Le potentiel d'ionisation de Sn est de 7,342 Volts.

$$\begin{array}{llll} \text{Sn I} & 3330,62 & 5p^2 & 5p^2 \text{ } ^2D_2 - 6s^3 \text{ } ^3P_2 \\ & & & 1,06 \text{ eV} - 4,78 \text{ eV} \end{array}$$

Si la self, d'abord nulle, devient égale à 0,02 mH $\Delta S \frac{S_{\text{Sn II}}}{S_{\text{Sn I}}}$ passe pour un même alliage de + 0,49 à - 0,03 ; ce qui donne pour $\frac{I_{\text{Sn II}}}{I_{\text{Sn I}}}$ des valeurs

proches de 2,5 et 0,1, le couple est donc extrêmement sensible aux variations électriques accidentelles et la mesure systématique de $\Delta S \frac{I_{Sn II}}{I_{Sn I}}$ permet, en face d'un résultat qui paraît aberrant, de juger s'il s'agit d'une hétérogénéité locale ou d'une instabilité des conditions d'excitation et par suite de décider si l'on est en droit de l'éliminer. Ayant mesuré $\Delta S \frac{I_{Sn II}}{I_{Sn I}}$ sur 32 spectres de l'échantillon 32 % Sn - 68 % Pb, nous avons trouvé $1,16 < \frac{I_{Sn II}}{I_{Sn I}} < 1,21$. Les conditions électriques restent donc sensiblement constantes.

III - Forme et distance des électrodes.

La régularité de la décharge et le gradient de potentiel dépendent de la forme et de la distance des électrodes (60).

L'électrode plane et la contre-électrode de graphite ont été choisies, car il est difficile d'obtenir des électrodes taillées en cône, avec des alliages mous comme celui Sn - Pb, et il serait à craindre que l'usinage des pièces ne modifie la structure superficielle et n'amène des perturbations. La présence de l'électrode de carbone diminue la formation d'oxydes. L'étincelle ne se fixe pas en un point comme avec une électrode pointue, elle balaie une certaine aire d'autant plus grande que le diamètre de la contre-électrode de graphite et son angle au sommet sont plus grands (59). Nous avons pris un angle de 90°; Les effets d'inhomogénéité sont diminués, puisque de nombreux points sont successivement atteints. Et le fait d'avoir choisi une étincelle de faible énergie nous a permis des poses longues (3 minutes) qui accentuent encore l'effet "d'intégration". Si un angle assez ouvert permet d'atteindre une plus grande surface et par suite de diminuer les erreurs dus à l'inhomogénéité la valeur de cet angle ne semble pas avoir un effet direct sur l'intensité relative des raies.

La distance inter-électrode a été fixée à 3,9 mm. Dans le cas de l'étincelle la luminosité de la décharge croît avec la distance (61) mais cet accroissement semble dû surtout à l'excitation accrue des gaz de l'air et l'on peut craindre un accroissement du fond continu si cette distance est trop grande, par contre une distance trop faible rend trop sensible une légère variation de cette distance. Pour nous rendre compte de l'influence de cette variation, nous avons mesuré ΔS pour différents couples avec une distance inter-électrode variable. Tous les couples ne réagissent pas de même : certains accusent une différence significative.

Il faut donc, si l'on ne doit pas se limiter à l'examen des couples dont les rapports d'intensité ne varient pas avec la distance, fixer rigoureusement la distance inter-électrode, il est conseillé de le faire à $\pm 0,1$ mm (61). Puisqu'avec l'électrode plate, l'étincelle jaillit sur une aire plus grande qu'avec deux électrodes métalliques, l'usure au cours de l'étincelage amène une variation de distance très faible.

IV - Fente.

La fente utilisée a une largeur de 70μ . C'est une fente large. La largeur doit en être fixée une fois pour toutes, car sa variation est une source d'erreurs importantes (62), en particulier la réduction de la fente réduit le fond continu et l'intensité relative de ce dernier est modifiée (63). Les mesures photométriques sont plus faciles et plus précises avec une fente large (64), la largeur étant évidemment limitée par le chevauchement possible des raies.

V - Fond continu

Une autre cause d'erreur est le fond continu, qui existe en plus des raies sur la partie de la plaque exposée. Ce fond continu est dû à la fois à un rayonnement d'origine thermique dont l'intensité varie avec la longueur d'onde et à une superposition de bandes non résolues, d'origine moléculaire et provenant soit de molécules métalliques non dissociées pouvant exister dans la vapeur métallique (comme l'ont montré L. et E. BLOCH et Li KOUANG TAG) (76); soit d'ions issus du film d'oxydes qui se forme à la surface de l'électrode, soit des gaz de l'air, (Nous avons décelé la présence des bandes de N_2 , de O_2 et de CN). Il s'y ajoute un voile chimique au développement.

Le fond continu peut être réduit en augmentant la self, ce qui amène une réduction du spectre atmosphérique. Mais nous avons vu que d'autres raisons imposaient une self très faible, aussi nous n'avons pu nous libérer du fond. Le voile chimique est facilement réduit en ajoutant du bromure de potassium au révélateur.

Différentes corrections de fond ont été proposées (77, 78). C'est une question difficile à résoudre d'une manière satisfaisante. Il est bien évident que la perturbation apportée par le fond est d'autant plus grande que la raie à mesurer a une intensité plus faible, or les raies d'analyse choisies ont une densité optique grande par rapport à celle du fond et nous ne nous sommes pratiquement pas servi pour les mesures, de l'échelon correspondant à l'angle d'ouverture le plus élevé du secteur, et où le fond est assez intense. D'autre part, les raies d'analyse étant proches les unes des autres, elles sont situées dans des régions où le fond reste à peu près constant. Enfin nous avons vu que pour nos plaques, le gamma était le même pour les raies que pour le spectre continu. Tout cela nous a conduit à ne pas tenir compte du fond dans nos mesures mais à mesurer la densité totale (raie plus fond) comme l'indique BRECKPOT (34a).

VI - Preetincelage.

Une question très discutée est celle de la nécessité d'une période

d'étincelage de l'échantillon précédant la prise du cliché, c'est ce qu'on appelle le "préétincelage". Durant les premières secondes la décharge est instable et au bout d'un certain temps, variable avec la structure des électrodes et les paramètres de l'étincelle, cette dernière change de "note" et une certaine stabilité se produit, il y a au début, et suivant les cas : fusion de certains éléments, formation d'un film d'oxydes métalliques, distillation fractionnée des constituants, modification de la structure cristalline sous l'effet thermique, modification de l'intensité des raies et bien souvent modification du rapport d'intensité (65). La variation des intensités est d'autant plus grande que la self utilisée est plus forte (66) on se rapproche dans ce cas de l'arc et la composition de la vapeur est en relation avec le diagramme des phases de l'alliage et le point de vaporisation des constituants. Mais dans le cas d'une décharge à caractère : étincelle, fortement marqué, le transport des matériaux est moins dû à une vaporisation thermique qu'à un véritable "arrachement" de la substance, et la distillation fractionnée des éléments joue un rôle moindre, de même que les phénomènes d'oxydation-réduction. Le "sparking - off effect" a particulièrement été étudié par de WAAL et STRASHEIM (67). Dans le cas de décharge entre surface plane et contre-électrode de graphite, en plus des phénomènes cités, il y a contamination plus ou moins rapide et échauffement de l'électrode en graphite qui participe alors à l'émission spectrale.

Enfin d'après CANNEY (68) l'intensité du fond continu émis par l'échantillon "préchauffé" est environ la moitié de celle émise par l'échantillon non chauffé. Nous avons pour nos trois alliages : Sn - Pb ; Sn - Sb ; Pb - Sb ; étudié ce qui se passe durant les premières minutes de l'étincelage, en nous servant d'un étincelage continu, mais en déplaçant rapidement la plaque à intervalles réguliers (toutes les 8 secondes). Nous avons mesuré la densité optique des raies utilisées, pour un même échelon du filtre Huet.

Pour les raies de Sn, Sb, Pb, nous notons une diminution de densité optique durant les 30 premières secondes d'étincelage, puis cette densité devient constante. Pour les trois types d'alliages nous avons adopté un temps de préétincelage de 45 secondes largement suffisant pour éliminer une contamination accidentelle et pour supprimer la période d'instabilité initiale de la décharge.

D'ailleurs l'expérience montre (69) que les résultats sont souvent meilleurs avec un court étincelage qu'avec un étincelage très long, que l'on avait autrefois tendance à utiliser.

C - ALLIAGES ÉTAÏN-PLOMB,

Nous traçons la courbe $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}} \right)$ (fig. 4) en portant en abscisse $\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$ et en ordonnée ΔS .

N_{Sn} et N_{Pb} : sont respectivement les nombres d'atomes de Sn et Pb pour 100 atomes de Sn + Pb.

Pour chaque échantillon 5 spectres identiques sont pris sur la même plaque, en des points différents de la surface de l'échantillon et l'on calcule ΔS moyen.

Les raies d'analyse choisies sont :

(79,80) Pb I 2873,316 $6s^2 \quad 6p^2 \quad 3p_2 - 6s^2 \quad 6p(^2p_{1/2}^\circ) \quad 6d^3 F_{2}^\circ$
 1,32 eV 5,63 eV

Pb I 2833,069 $6s^2 \quad 6p^2 \quad 3p_0 - 6s^2 \quad 6p(^2p_{1/2}^\circ) \quad 7s^3 P_1^\circ$
 0 eV 4,37 eV

(81,82) Sn I 2863,324 $5p^2 \quad 3p_0 - 6s^2 \quad 3p_1^\circ$
 0 eV 4,32 eV

Sn I 3009,147 $5p^2 \quad 3p_1 - 6s^2 \quad 3p_1^\circ$
 0,21 eV 4,32 eV

Ce sont des raies d'arc, d'intensités comparables, notées par HARRISSON

(83) 2863,324	300 (arc) ; 300(étinc.)
2833,071	500 (arc) ; 80(étinc.)
3009,147	300 (arc) ; 200(étinc.)
2873,316	100 (arc) ; 60(étinc.)

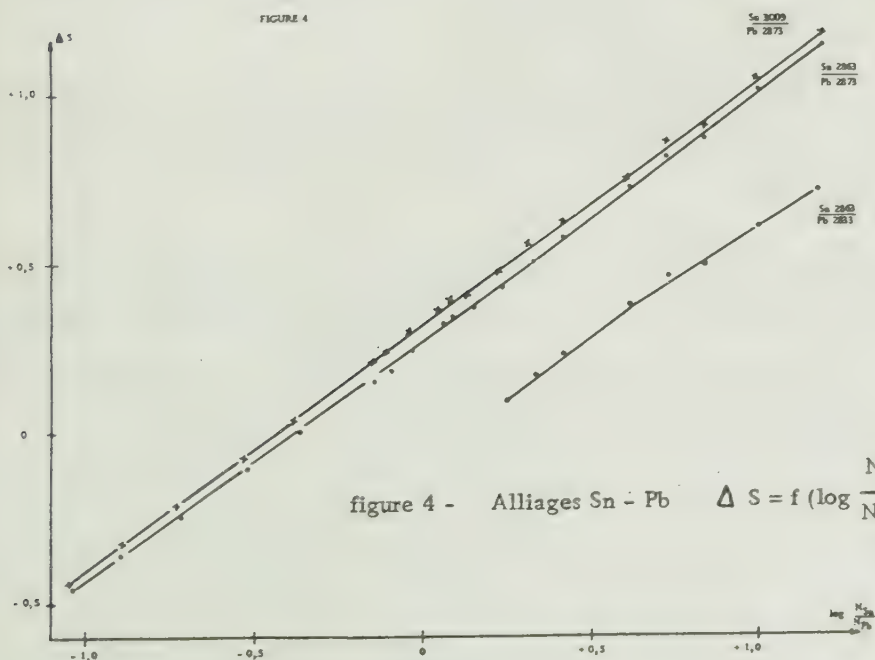
les raies de Sn sont un peu plus intenses que celle de Pb, elles appartiennent toutes deux au même multiplet, on peut donc s'attendre à une évolution parallèle. La raie 2863,327 a une longueur d'onde plus proche de celle du plomb, ce qui est un avantage, mais son terme inférieur correspondant à l'état fondamental nous verrons qu'elle présente dans le cas des mélanges d'oxydes un phénomène d'autoabsorption plus marqué que la raie 3009,136 ce qui est un désavantage et surtout il y a présence de la raie Pb 2864,257. Lorsque la proportion d'étain devient forte (à partir de 70 % en poids) le rapport des intensités $\frac{I_{Sn}}{I_{Pb}}$ devient élevé, les deux raies d'analyse d'intensités trop différentes risquent de donner de mauvais résultats, on s'est alors adressé au couple :

Sn I 2863,327 Pb I 2833,069

Il semble que cette raie Pb 2833,069 devrait être choisie préférentiellement à la raie Pb 2873,316 car il est recommandé de comparer des raies dont les termes élevés ont des potentiels d'excitation très proches les uns des autres (84) or les résultats sont plus dispersés qu'avec la raie Pb 2873,29. Cela provient sans doute du fait que le premier terme de la raie 2833,071 correspondant à l'état fondamental.

ALLIAGES Sn - Pb Tableau 4

Titre en poids de Sn pour 100 g. d'al- liage.	Titre en atomes de Sn pour 100 g. atomes de Sn + Pb.	$\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$	ΔS moyen Sn 3 000, 13 6 Pb 28 73, 29	ΔS moyen Sn 2963, 3 24 Pb 28 73, 29	ΔS moyen Sn 2863, 3 2 Pb 2833, 0
5	8,41	- 1,08 7	- 0,44	- 0,44	
7	11,61	- 0,88 1	- 0,3 15	- 0,365	
10	16,23	- 0,713	- 0,215	- 0,27	
15	23,55	- 0,511	- 0,075	- 0,115	
20	30,36	- 0,360	+ 0,04	+ 0,01	
30	42,27	- 0,125	+ 0,20	+ 0,15	
32	45,10	- 0,085	+ 0,222	+ 0,175	
35	48,42	- 0,027	+ 0,305	+ 0,25	
40	53,75	+ 0,065	+ 0,36	+ 0,34	
42	55,83	+ 0,102	+ 0,40	+ 0,36	
45	58,78	+ 0,154	+ 0,40	+ 0,36	
50	63,55	+ 0,241	+ 0,465	+ 0,43 5	+ 0,09
55	68,06	+ 0,329	+ 0,56	+ 0,505	+ 0,18
60	72,34	+ 0,417	+ 0,63	+ 0,595	+ 0,24
70	80,27	+ 0,609	+ 0,755	+ 0,75	+ 0,38
75	83,96	+ 0,720	+ 0,88	+ 0,845	+ 0,47
80	87,46	+ 0,844	+ 0,90	+ 0,865	+ 0,50
85	90,82	+ 0,995	+ 1,06	+ 1,08	+ 0,61
90	94,01	+ 1,196	+ 1,21	+ 1,16	+ 0,73



Dans le cas des alliages nous n'avons pratiquement pas constaté de phénomènes de renversement ni même d'auto-absorption comme il était à craindre avec les raies dont le niveau inférieur est l'état fondamental.

D - ALLIAGES ETAIN-ANTIMOINE

Nous avons utilisé des alliages dont la concentration en Sn, en poids, s'étend de 10 à 90 % et en atomes de 10,23 à 90,22. Les raies de Sn employées sont les raies 2863,324 et 3009,136 déjà indiquées, et la raie :

$$\begin{array}{llll} \text{Sn I} & 3262,340 & 5s^2 1D_2 - 6s^1 P_1^o & - (82-81) \\ & & 1,06 \text{ eV} & 4,86 \text{ eV} \end{array}$$

Pour Sb nous avons pris (85) :

$$\begin{array}{llll} \text{Sb I} & 2877,92 & 5s^2 3P^o_{3/2} - 5s^2 6s^2 4P_{1/2} & \\ & & 1,055 \text{ eV} & - 5,36 \text{ eV} \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{Sb I} & 3267,50 & 5s^2 5p^3 P^o_{1/2} - 5s^2 5p^2 (3P_1) 6s^2 P_{1/2} & \\ & & 2,08 \text{ eV} & 5,82 \text{ eV} \end{array}$$

La raie Sb : 2877,92 est une raie d'intercombinaison puisque $\Delta S \neq 0$. Nous l'avons néanmoins choisie, à cause de sa longueur d'onde proche de celles des raies de Pb et de Sn (Pb 2873,29 ; Sn 2863,324 et 3009,136) et de sa densité comparable aux raies précédentes.

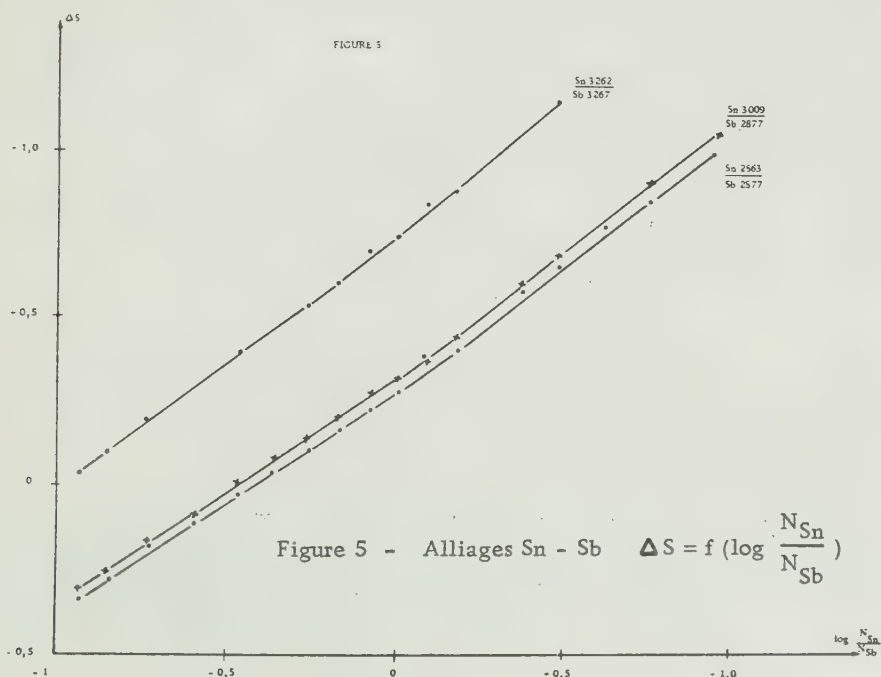
Le couple $\frac{\text{Sn } 3262}{\text{Sb } 3267}$ est à employer, lorsque la teneur en Sn est relativement faible, en particulier lorsqu'on descend en dessous de 10 % Sn, mais ces raies ont l'inconvénient de se trouver dans une région spectrale où le fond continu devient intense.

Les courbes $\Delta S = f(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}})$ (fig. 5) présentent une légère inflexion aux environs de $\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}} = +0,15$, ce qui correspond à $N_{\text{Sn}} \approx 60$. Or à ce moment, le diagramme Sn - Sb (86-87) montre une combinaison définie Sn_3Sb_2 .

L'influence d'un composé défini dans un alliage sur les intensités relatives des raies a été signalée par NEGRESCO (88).

Alliages Sn - Sb Tableau 5

Titre en poids de Sn pour 100 g. d'al d'alliage.	Titre en atomes de Sn pour 100 g. atomes de Sn + Sb.	$\text{Log } \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}}$	ΔS moyen $\frac{\text{Sn } 2863}{\text{Sb } 2877}$	ΔS moyen $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Sb } 2877}$	ΔS moyen $\frac{\text{Sn } 3262}{\text{Sb } 3267}$
10 %	10,23	- 0,943	- 0,330	- 0,31	+ 0,05
12	12,27	- 0,852	- 0,270	- 0,26	+ 0,09
15	15,32	- 0,742	- 0,185	- 0,165	+ 0,20
20	20,41	- 0,591	- 0,115	- 0,11	
25	25,48	- 0,466	- 0,040	+ 0,01	+ 0,395
30	30,53	- 0,357	+ 0,045	+ 0,07	
35	35,58	- 0,257	+ 0,105	+ 0,135	+ 0,53
40	40,61	- 0,165	+ 0,160	+ 0,205	+ 0,60
45	45,63	- 0,076	+ 0,220	+ 0,27	+ 0,70
50	50,63	+ 0,011	+ 0,275	+ 0,31	+ 0,735
55	55,67	+ 0,09	+ 0,380	+ 0,365	+ 0,845
60	60,61	+ 0,187	+ 0,395	+ 0,44	+ 0,88
70	70,53	+ 0,379	+ 0,605	+ 0,60	
75	75,47	+ 0,488	+ 0,650	+ 0,69	+ 1,14
80	80,40	+ 0,613	+ 0,780	+ 0,80	
85	85,32	+ 0,764	+ 0,845	+ 0,905	
90	90,22	+ 0,965	+ 1,000	+ 1,03	



E - ALLIAGES ANTIMOINE - PLOMB.

Alliages Sb - Pb Tableau 6

Titre en poids de Sb pour 100g. d'alliage.	Titre en atomes de Sb pour 100g. atomes de Sb + Pb.	$\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$	ΔS moyen $\frac{Sb\ 2877}{Pb\ 2873}$
5	8,2	- 1,049	- 0,90
8	12,89	- 0,830	- 0,71
10	15,90	- 0,723	- 0,60
13	20,27	- 0,595	- 0,49
15	23,09	- 0,522	- 0,50
20	29,84	- 0,371	- 0,365
25	36,20	- 0,246	- 0,235
30	42,17	- 0,137	- 0,195
40	53,15	- 0,055	- 0,02
50	62,99	+ 0,231	+ 0,11
60	71,85	+ 0,407	+ 0,23
70	79,88	+ 0,599	+ 0,39
80	87,19	+ 0,833	+ 0,555
90	93,52	+ 1,159	+ 0,79
95	97,00	+ 1,509	+ 1,10

FIGURE 6

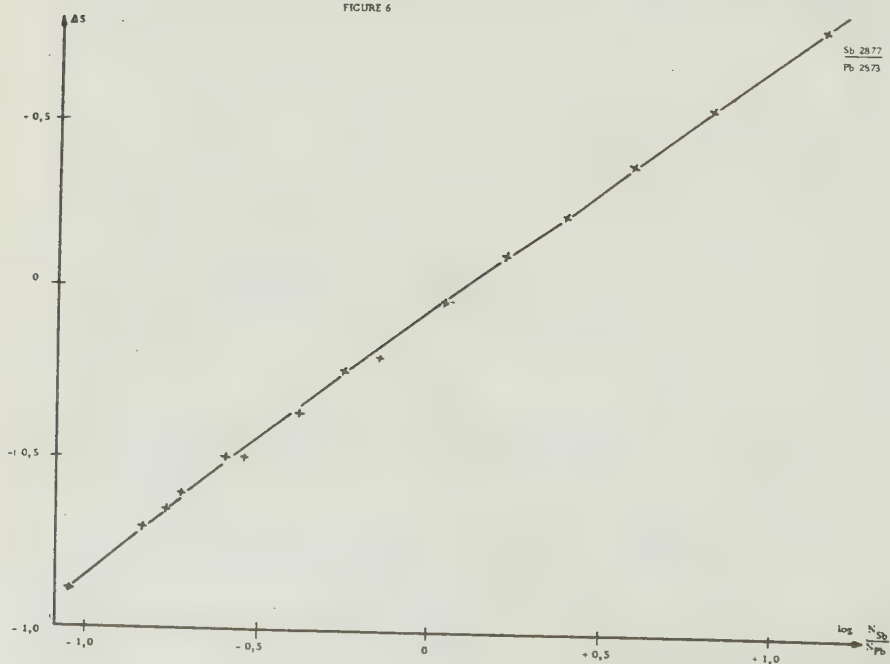


Figure 6 - Alliages Sb - Pb $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} \right)$

Les concentrations en poids de l'étain dans les échantillons s'étendent de 5 à 95 %, les concentrations correspondantes en atomes sont de 8, 2 et 97.

Les raies d'analyse utilisées sont : Pb I 2873,29

Sb I 2877,92

Pour 13 % Sb - 87 % Pb (en poids) on a un eutectique. Malgré les précautions prises pour la fabrication de ces alliages nous ne sommes pas parvenus à obtenir des grains fins, aussi la dispersion des résultats pour certains échantillons s'est révélée assez grande. Pour remédier à ce défaut d'homogénéité et avoir un effet de moyenne, nous avons pris pour chaque échantillon dix clichés, en faisant jaillir l'étincelle en des points différents. Dans ce cas il aurait peut-être été avantageux d'utiliser des électrodes tournantes qui permettent des points d'attaque de l'étincelle très variés.

F - ETUDE DE LA PRECISION DES RESULTATS.

Pour cette étude, nous nous sommes servis de la méthode statistique (89, 90, 91). Nous avons enregistré dans les mêmes conditions, un certain nombre N de spectres d'un même échantillon ($25 < N < 35$). Ces spectres étant pris sur des points différents.

Nous avons noté la répartition obtenue pour ΔS , c'est à dire le nombre de valeurs de ΔS comprises dans des intervalles donnés, encadrant la valeur de ΔS moyen, afin de nous assurer que nous étions bien dans une répartition de GAUSS. Ceci a été fait pour les couples : $\frac{Sn\ 3009}{Pb\ 2873}$; $\frac{Sn\ 2863}{Pb\ 2833}$; $\frac{Sn\ 3009}{Sb\ 2877}$; $\frac{Sb\ 2877}{Pb\ 2873}$;

$\frac{Sn\ 2863}{Pb\ 2833}$.

Sauf pour le couple $\frac{Sn\ 2863}{Pb\ 2833}$, nous avons une répartition de GAUSS et nous avons calculé la variance :

$$\sigma^2 = \frac{\sum (\Delta S - \Delta S_m)^2}{n - 1} \quad n = \text{nbre de spectres.}$$

et l'écart type ou écart quadratique moyen $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$

ΔS = différence d'efficacité de deux raies pour un spectre donné.

$\Delta S_m = \frac{\sum (\Delta S)}{n}$ = moyenne arithmétique des différents ΔS mesurés.

Du point de vue statistique 68,3 % des résultats se trouvent à l'intérieur des limites $\Delta S_m \pm \sigma$. Il y a donc environ deux chances sur trois pour qu'un résultat pris au hasard soit compris entre ces limites.

De σ nous avons tiré l'écart type soit en nombre d'atomes, soit en poids, ce qui est facile, puisque l'on est dans la partie linéaire de la courbe d'étalonnage et nous avons calculé l'écart type pour 100 ou coefficient de variabilité.

σ étant l'écart quadratique moyen (exprimé par exemple en nombre d'atomes de Sn), si l'on fait, pour échantillon donné, n déterminations, l'erreur-type ou écart moyen est $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. Il y a statistiquement deux chances sur trois, pour que la valeur exacte X que l'on cherche à déterminer, soit comprise dans l'intervalle :

$$X = \bar{x} \pm \sigma_m \qquad \bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

La dispersion est sensiblement la même avec les différents couples de raies choisies (le couple $\frac{\text{Sn } 2863}{\text{Sn } 2833}$ étant éliminé). Les résultats du tableau ci-dessous

correspondent aux couples : $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Pb } 2873}$; $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Sb } 2877}$; $\frac{\text{Sb } 2877}{\text{Pb } 2873}$.

Alliage	Conc. en nbre d'atomes	Nbre des spectres	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta S - \Delta S_m)^2}{-1}}$	Ecart type pour 100 sur le nombre d'atomes.
Sn - Pb	45,1 % Sn 54,9 % Pb	32	0,015	$\pm 2,7 \%$ sur Sn
Sn - Sb	60,6 % Sn 39,4 % Sb	34	0,019	$\pm 2,5 \%$ sur Sn
Sb - Pb	63 % Sb 37 % Pb	28	0,014	$\pm 1 \%$ sur Sn

CHAPITRE III

MÉLANGES BINAIRES D'OXYDES MÉTALLIQUES

Puisque les résultats de l'analyse spectrale, d'un alliage sont bien souvent dépendants de sa structure cristalline, donc de son histoire métallurgique et puisqu'il est difficile de se mettre totalement à l'abri des risques apportés par l'hétérogénéité on est amené à utiliser des méthodes qui éliminent le rôle joué par la structure de l'alliage. Quelques spectrographistes, se sont orientés vers la transformation des alliages en oxydes et l'analyse de ces oxydes à l'état de poudres. En général, la source d'excitation utilisée pour les mélanges d'oxydes métalliques est l'arc à courant continu (92, 93). Toutefois MILBOURN et HARTLEY (94) trouvent que l'arc peut être avantageusement remplacé par l'étincelle lorsque les éléments à doser, ne sont plus simplement à l'état de traces et ils font jaillir l'étincelle entre une électrode de graphite creuse contenant le mélange à analyser et une électrode de graphite en pointe. VAN DOORSELAER, KRUSE et GILLIS (95) appliquent ce procédé à la détermination des impuretés du cuivre et à celle de Sn dans des bronzes de cuivre contenant de 5 à 10 % de Sn. Il nous a paru intéressant d'essayer d'étendre cette méthode à un domaine de concentrations plus étendu, A priori, on pouvait redouter une grande dispersion des résultats, car l'éjection de poudres, sous l'effet du champ électrique, est un phénomène qui paraît assez irrégulier.

A - MODE OPERATOIRE

Nous avons fait des essais avec des mélanges d'oxydes fabriqués synthétiquement à partir de métaux purs et avec des mélanges d'oxydes obtenus à partir d'alliages titrés et avec ces mélanges d'oxydes Merck et RP. Nous verrons plus loin (chapitre VI) que certains problèmes de structures se sont posés. Les résultats donnés dans ce chapitre ont été obtenus avec SnO_2 et Sb_2O_3 Merck et PbO RP.

Avant d'utiliser l'électrode creuse contenant la poudre, nous avons essayé de constituer l'électrode inférieure par une pastille faite de la poudre à analyser mélangée à un élément conducteur (graphite ou cuivre). Le mélange introduit dans une matrice de 12 mm de diamètre est comprimé à la presse. La force utilisée étant de 1 tonne pour une pastille de 10 mm de diamètre.

- A un poids donné de ($\text{SnO}_2 + \text{PbO}$) on a ajouté successivement :

A un poids donné de $(\text{SnO}_2 + \text{PbO})$ on a ajouté successivement :

- a/ 10 % de graphite en poudre.
- b/ 30 % de graphite en poudre.
- c/ 10 % de Cu en poudre.
- d/ 40 % de Cu en poudre.
- e/ 50 % de Cu en poudre.

Avec le graphite, il est impossible d'obtenir une pastille compacte, elle s'effrite rapidement, le cuivre convient beaucoup mieux, la pastille résiste très bien aux manipulations, mais l'étincelle jaillit difficilement, elle est très fine, très localisée, et parfois même contourne la pastille pour jaillir entre le fil d'arrivée du courant et l'électrode supérieure. Peut-être aurait-il fallu augmenter la proportion de cuivre afin de rendre le mélange plus conducteur, mais les raies de Sn et Pb risquaient d'être trop faibles, peut-être aussi aurait-il fallu diminuer la pression dans la fabrication des pastilles. KLER et REZVOVA (96) signalent que des plaquettes de 12 mm de diamètre faites avec du graphite, de la bauxite et du goudron ne sont pratiquement pas attaquées par l'étincelle si la force utilisée est supérieure à 800 Kg.

Devant ces difficultés, nous avons abandonné la technique des pastilles, pour nous orienter vers celle de deux électrodes en graphite. L'électrode inférieure creuse contient la poudre, l'électrode supérieure est taillée en cône de 70°. On obtient ainsi une "brosse d'étincelles" qui entoure le cratère inférieur. Il faut apporter un très grand soin à la taille de ce cratère, la moindre aspérité fixe l'étincelle en un point et l'éjection de la poudre se fait mal.

Durant l'étincelage de quelques minutes, les électrodes s'échauffent très peu. Il ne doit pas y avoir des phénomènes thermiques tels que la vaporisation, mais déplacement et chocs des particules sous l'effet du champ électrique.

I - DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Le montage est celui indiqué précédemment et la capacité fixée à $3 \cdot 10^{-3} \mu\text{F}$.

Nous avons déterminé les conditions expérimentales en faisant varier les facteurs : self, distance explosive, dimension des creusets.

a) - Influence de la self.

Si le circuit secondaire ne comporte pas de self additionnelle, l'éjection de la poudre hors du creuset est très violente. Le creuset se vide rapidement et au bout d'une vingtaine de secondes de pose, la densité des raies devient très faible.

L'introduction d'une self, ralentit considérablement la vitesse d'éjection de la poudre et au bout de 2 minutes, le creuset n'est pas entièrement vide.

Nous avons choisi une self de 0,02 mH. Avec une self plus forte les raies sont trop affaiblies.

b) - Influence de la distance explosive d

Nous avons mesuré la densité optique des raies d'analyse Sn 3009 et Pb 2873 en utilisant successivement les distances explosives de 2,7 mm ; 3,9 mm ; 6 mm. Pour un mélange de 50 % Sn - 50 % Pb (en poids).

Pour $d = 2,7$ mm, la densité décroît régulièrement, tandis que pour une distance plus grande, elle présente des variations plus irrégulières. Aussi avons-nous pris $d = 2,7$ mm.

Dans les trois cas, les deux raies Sn 3009 et Pb 2873 suivent une évolution parallèle dans le temps comme le montre la constance de ΔS . ΔS paraît indépendant de la distance explosive.

- pour $d = 2,7$ mm	$\Delta S = 0,32$
3,9 mm	$\Delta S = 0,315$
6 mm	$\Delta S = 0,32$

ceci est très important, car une petite variation de la distance explosive n'entraînera pas d'erreur sensible.

c) - Influence des dimensions du creuset.

Pour le creuset le facteur déterminant est beaucoup plus le diamètre que la profondeur.

Avec un creuset large, (diamètre 4 mm), il y a une chute plus rapide de la densité qu'avec un creuset étroit (diamètre 2,5 mm) et surtout le phénomène est beaucoup plus irrégulier dans le temps, la dispersion pour ΔS est plus grande,

Nous avons pris, pour la suite des essais, un creuset de 2,5 mm de diamètre et de 5 mm de profondeur. La pose a été fixée à 2 minutes : temps nécessaire pour obtenir des intensités mesurables dans toute la gamme des concentrations choisies.

Les essais faits pour SnO_2 - Pb à 50 % Sn et 50 % Pb (en poids) ont été repris avec des mélanges (SnO_2 - PbO) - (Sb_2O_3 - SnO_2) - (Sb_2O_3 - PbO), de

teneurs différentes et pour les couples de raies, susceptibles d'être utilisés dans l'analyse ; en particulier : Sn 2863,324 ; 3009,136 ; Pb 2873,29 ; Sb 2877,92 .

Dans tous les cas on observe au cours des 2 minutes d'étincelage une évolution parallèle pour les raies choisies des deux éléments présents dans les mélanges et ΔS ne varie pas, ce qui rend un préétincelage inutile.

Afin de faciliter les comparaisons des mélanges d'oxydes et des alliages correspondants, on a défini chaque mélange par les proportions en poids et en atomes des métaux qui y sont contenus.

Ainsi pour le mélange $\text{Sn}_2\text{O}_2 - \text{PbO}$ où en poids, les proportions sont 10 % Sn, 90 % Pb, on a pesé des quantités de SnO_2 et PbO telles que le rapport $\frac{\text{Sn}}{\text{Pb}}$ du mélange soit $\frac{10}{90}$.

II - EXAMEN DE LA DECHARGE A L'OSCILLOGRAPHE CATHODIQUE.

C'est une décharge oscillante très amortie, le pic de départ est plus élevé que dans le cas des alliages. On compte au début de l'étincelage, respectivement dix et six trains d'oscillations pour chaque demi-période du courant primaire. Le phénomène n'est pas symétrique, ce qui est normal, puisqu'il y a dissymétrie des électrodes. Lorsque le creuset se vide, le nombre de décharges par demi-période diminue.

B - RESULTATS -

Tableau 8
Mélanges SnO_2 - PbO

Titre en poids de Sn pour 100 g (Sn + Pb)	Titre en atomes de Sn pour 100 atomes de Sn + Pb	Log $\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$	ΔS moyen	ΔS moyen
			$\frac{\text{Sn } 3\,009,136}{\text{Pb } 2873,29}$	$\frac{\text{Sn } 2863,324}{\text{Pb } 2873,29}$
3	5,12	- 0,267	- 0,260	- 0,270
5	8,41	- 1,037	- 0,125	- 0,175
7	11,61	- 0,881	- 0,000	- 0,025
10	16,23	- 0,713	+ 0,110	+ 0,075
15	23,55	- 0,511	+ 0,250	+ 0,170
20	30,36	- 0,360	+ 0,375	+ 0,320
25	36,78	- 0,235	+ 0,450	+ 0,430
30	42,77	- 0,126	+ 0,530	+ 0,430
33	46,23	- 0,065	+ 0,540	+ 0,475
35	48,42	- 0,027	+ 0,540	+ 0,470
38	51,69	+ 0,029	+ 0,570	+ 0,520
40	53,75	+ 0,065	+ 0,585	+ 0,520
45	58,78	+ 0,154	+ 0,635	+ 0,565
50	63,55	+ 0,241	+ 0,740	+ 0,655
55	68,06	+ 0,329	+ 0,765	+ 0,700
60	72,34	+ 0,417	+ 0,855	+ 0,740
70	80,27	+ 0,609	+ 0,950	+ 0,875
75	83,96	+ 0,720	+ 1,040	+ 0,960
80	87,46	+ 0,844	+ 1,120	+ 1,045

Tableau 9

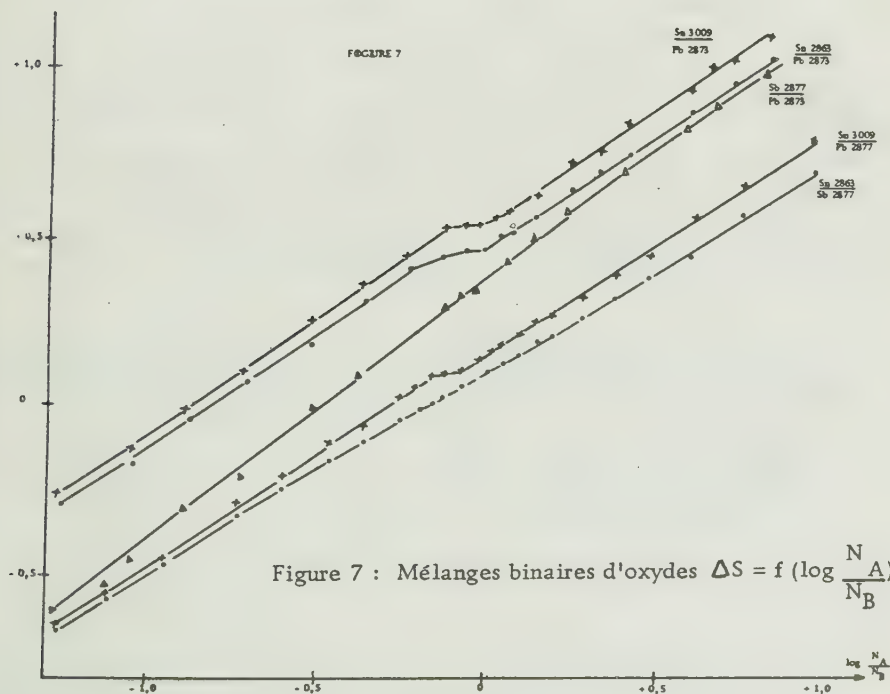
Mélanges SnO_2 - Sb_2O_3

Titre en poids de Sn pour 100 g (Sn + Sb)	Titre en atomes de Sn pour 100 atomes de Sn + Sb	$\text{Log } \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}}$	ΔS moyen	ΔS moyen
			$\frac{\text{Sn } 3009,136}{\text{Sb } 2877,92}$	$\frac{\text{Sn } 2863,324}{\text{Sb } 2877,92}$
5	5,12	- 1,267	- 0,640	- 0,655
7	7,16	- 1,110	- 0,530	- 0,540
10	10,23	- 0,943	- 0,450	- 0,455
15	15,32	- 0,742	- 0,270	- 0,305
20	20,41	- 0,591	- 0,200	- 0,250
25	25,48	- 0,466	- 0,090	- 0,150
30	30,53	- 0,357	- 0,055	- 0,110
35	35,58	- 0,257	+ 0,030	- 0,035
38	38,60	- 0,201	+ 0,070	0,000
40	40,61	- 0,165	+ 0,105	0,000
42	42,62	- 0,129	+ 0,110	+ 0,030
45	45,63 α	- 0,076	+ 0,110	+ 0,070
48	48,63	- 0,024	+ 0,165	+ 0,100
50	50,63	+ 0,011	+ 0,170	+ 0,090
52	52,63	+ 0,045	+ 0,190	+ 0,140
55	55,67	+ 0,099	+ 0,230	+ 0,160
58	58,71	+ 0,153	+ 0,255	+ 0,210
60	60,61	+ 0,187	+ 0,265	+ 0,200
65	65,79	+ 0,284	+ 0,320	+ 0,270
70	70,53	+ 0,379	+ 0,400	+ 0,320
75	75,45	+ 0,488	+ 0,455	+ 0,380
80	80,40	+ 0,613	+ 0,565	+ 0,425
85	85,32	+ 0,764	+ 0,670	+ 0,590
90	90,22	+ 0,965	+ 0,815	+ 0,710

Tableau 10

Mélanges Sb_2O_3 - Pb O

Titre en poids de Sb pour 100 g. de Sb + Pb	Titre en atomes de Sb pour 100 atomes de Sb + Pb	$\text{Log } \frac{N_{\text{Sb}}}{N_{\text{Pb}}}$	ΔS moyen $\frac{\text{Sb } 2877,92}{\text{Pb } 2873,29}$
3	5,00	- 1,270	- 0,600
5	8,20	- 1,049	- 0,453
7	11,35	- 0,892	- 0,290
10	15,90	- 0,723	- 0,200
15	23,09	- 0,522	+ 0,010
20	29,84	- 0,371	+ 0,105
30	42,17	- 0,137	+ 0,295
35	47,81	- 0,038	+ 0,345
40	53,15	+ 0,054	+ 0,440
45	58,20	+ 0,141	+ 0,505
50	62,99	+ 0,231	+ 0,590
60	71,85	+ 0,407	+ 0,710
70	79,88	+ 0,599	+ 0,830
75	83,62	+ 0,677	+ 0,910
80	87,19	+ 0,833	+ 1,000



C - ETUDE DE LA PRECISION DES RESULTATS -

Comme pour les alliages, nous nous sommes assurés de la constance des conditions électriques en comparant une raie d'étincelle et une raie d'arc, ce qui nous permet d'éliminer les spectres correspondant à une perturbation accidentelle du circuit, par exemple : étincelle parasite prenant naissance dans une partie mal isolée.

Nous avons utilisé, la même méthode statistique d'étude des résultats, après nous être assurés au préalable que nous étions bien dans une répartition de Gauss.

Tableau 11

<u>Précision des Résultats</u>					
Mélange	Conc. en Poids	Conc. en atomes	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta S - \Delta S_m)^2}{n-1}}$ $n = 30$	Ecart type pour 100 sur le poids	Ecart type pour 100 sur le nombre d'atomes.
SnO ₂ -PbO	20 % Sn - 80 % Pb	30,36 % Sn-69,63 % Pb	0,018	± 5 % sur Sn	± 4,4 % sur Sn
	60 % Sn - 40 % Pb	72,34 % Sn-27,65 % Pb	0,028	± 3,7 % sur Sn	± 2,6 % sur Sn
SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	20 % Sn - 80 % Sb	20,41 % Sn-79,58 % Sb	0,019	± 5,1 % sur Sn	± 5,1 % sur Sn
	60 % Sn - 40 % Sb	60,61 % Sn-39,38 % Sb	0,017	± 2,3 % sur Sn	± 2,25 % sur Sn
Sb ₂ O ₃ -PbO	30 % Sb - 70 % Pb	42,17 % Sb-57,82 % Pb	0,027	± 5,7 % sur Sb	± 4,7 % sur Sb

D - ETUDES DES COURBES SnO₂ - PbO : SnO₂ - Sb₂O₃

Un examen des courbes SnO₂ - PbO $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Pb } 2873}$; SnO₂ - Sb₂O₃ $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Sb } 2877}$; Sb₂O₃ - PbO $\frac{\text{Sb } 2877}{\text{Pb } 2873}$ (fig. 7) montre que les courbes relatives aux mélanges SnO₂ - PbO et SnO₂ - Sb₂O₃ présentent deux régions rectilignes nettement distinctes, sensiblement parallèles réunies par une partie moins inclinée. Au contraire la courbe Sb₂O₃ - PbO ne présente aucune discontinuité, elle est pratiquement rectiligne pour un nombre d'atomes de Sn variant de 3 % à 65 % au-delà elle s'incurve légèrement vers le bas.

- La courbe SnO₂-PbO $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Pb } 2873}$ présente une inflexion dans la zone correspondant à $43 < N_{\text{Sn}} < 50$ et les pentes des deux parties restilignes sont :

0,68 pour $5 < N_{\text{Sn}} < 43$

0,68 pour $50 < N_{\text{Sn}} < 88$

La courbe $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ($\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Sb } 2877}$) présente une inflexion dans la zone correspondant à $40 < N_{\text{Sn}} < 46$.

Les pentes des deux parties rectilignes sont :

0,68 pour $5 < N_{\text{Sn}} < 40$

0,65 pour $46 < N_{\text{Sn}} < 90$

- La courbe $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ a dans sa partie rectiligne une pente de 0,78.

Si l'on prend la raie Sn 2863 au lieu de Sn 3009, on constate que la courbe relative à $\text{SnO}_2\text{-PbO}$ ($\frac{\text{Sn } 2863}{\text{Pb } 2873}$) présente également deux parties rectilignes, reliées par tronçon de pente beaucoup plus faible et correspondant à $37 < N_{\text{Sn}} < 45$, les pentes des deux parties rectilignes sont 0,69 pour $5 < N_{\text{Sn}} < 37$ et 0,64, pour $45 < N_{\text{Sn}} < 88$. (fig. 7)

La courbe $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ ($\frac{\text{Sn } 2863}{\text{Sb } 2877}$) ne présente pas de cassure, mais elle n'est rectiligne que pour $5 < N_{\text{Sn}} < 50$; au-delà elle s'incurve vers le bas, La pente de la partie rectiligne est 0,64. (fig. 7)

Avant de chercher une explication à ces phénomènes de cassures des courbes, nous avons étudié d'autres couples de raies Sn - Pb et Sn - Sb, afin de nous rendre compte s'ils présentaient la même anomalie et si une absorption des radiations par les parties extérieures de la colonne gazeuse dans l'étincelle pouvait être mise en cause.

Nous avons utilisé les raies suivantes :

Sn I	2571,576	$5 p^2$	$1 D_2$	$5 d$	$3 F_3^o$
		1,06	eV	5,88	eV
	2661,243	$5 p^2$	$3 P_1$	$6 s$	$1 P_1^o$
		0,21	eV	4,86	eV
	2839,99	$5 p^2$	$3 P_2$	$6 s$	$3 P_2^o$
		0,42	eV	4,78	eV
	3262,340	déjà utilisée.			
Pb I	2577,26	$6 s^2$	$6 p^2$	$3 P_2$	$6 s^2$
		1,32	eV		$6 p ({}^2P_{3/2})$
					$7 s$
					$1 P_1^o$
					6,13 eV

2663,17	$6s^2 6p^2 {}^3P_2$ 1,32 eV	$6s^2 6p ({}^2P_{3/2}^o) 7s {}^3P_2^o$ 5,977 eV
2833,071	déjà utilisée	
2873,29	déjà utilisée	
Sb I 2574,06	$5s^2 p^3 {}^2P_{1/2}^o$ 2,08 eV	$5s^2 p^2 6s {}^2D_{3/2}$ 6,84 eV
2612,31	$5s^2 p^3 {}^2P_{3/2}^o$ 2,29 eV	7,03 eV
2652,60	$5s^2 p^3 {}^2P_{3/2}^o$ 2,29 eV	6,96 eV
2769,95	$5s^2 p^3 {}^2D_{5/2}^o$ 1,22 eV	$5s^2 p^2 6s {}^4P_{3/2}$ 5,69 eV
3267,50	déjà utilisée.	

Tableau 12

Mélanges $\text{SnO}_2\text{-PbO}$

Poids de Sn pour 100 g. Sn + Pb	Nombre d'atomes de Sn pour 100 atomes Sn + Pb	$\text{Log } \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$	ΔS moyen	ΔS	ΔS
			$\frac{\text{Sn } 2571}{\text{Pb } 2577}$	$\frac{\text{Sn } 2661}{\text{Pb } 2663}$	$\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Pb } 2873}$
10	16,23	- 0,713	- 0,315	- 0,65	+ 0,08
15	23,55	- 0,511	- 0,175	- 0,52	+ 0,155
20	30,36	- 0,360	+ 0,015	- 0,38	+ 0,30
25	36,78	- 0,235	+ 0,125	- 0,28	+ 0,365
30	42,77	- 0,126	+ 0,15	- 0,255	+ 0,365
35	48,42	- 0,027	+ 0,175	- 0,20	+ 0,38
40	53,75	+ 0,065	+ 0,26	- 0,12	+ 0,455
45	58,78	+ 0,154	+ 0,30	- 0,07	+ 0,48
50	63,55	+ 0,241	+ 0,38	+ 0,025	+ 0,53

Tableau 13

Mélanges $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$

Poids de Sn pour 100 g Sn + Sb	Atomes de Sn pour 100 atomes Sn + Sb	$\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}}$	ΔS $\frac{\text{Sn } 2571}{\text{Sb } 2574}$	ΔS $\frac{\text{Sn } 2571}{\text{Sb } 2612}$	ΔS $\frac{\text{Sn } 2661}{\text{Sb } 2652}$	ΔS $\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Sb } 2769}$	ΔS $\frac{\text{Sn } 3262}{\text{Sb } 3267}$
20	20,41	- 0,591	- 0,015	- 0,44	- 0,465	+ 0,135	+ 0,155
30	30,53	- 0,357	+ 0,16	- 0,27	- 0,295	+ 0,27	+ 0,31
35	35,58	- 0,257	+ 0,28	- 0,16	- 0,20	+ 0,345	+ 0,39
40	40,61	- 0,165	+ 0,315	- 0,13	- 0,17	+ 0,37	+ 0,415
45	45,63	- 0,076	+ 0,39	- 0,04	- 0,08	+ 0,40	+ 0,45
50	50,63	+ 0,011	+ 0,40	- 0,01	- 0,06	+ 0,47	+ 0,50
60	60,61	+ 0,187	+ 0,56	+ 0,12	+ 0,10	+ 0,59	+ 0,68
70	70,53	+ 0,379	+ 0,69	+ 0,245	+ 0,215	+ 0,705	+ 0,825
80	80,40	+ 0,613	+ 0,83	+ 0,425	+ 0,375	+ 0,84	+ 0,99

FIGURE 8 A

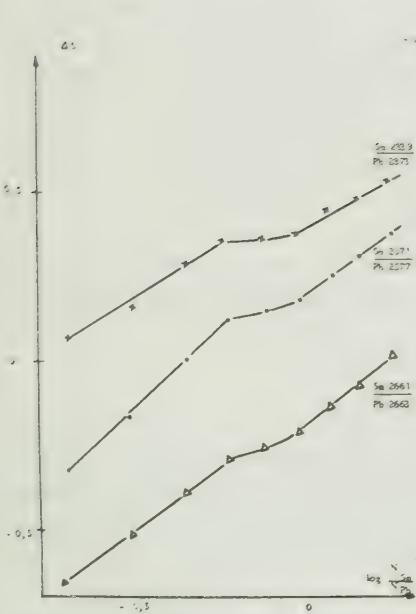
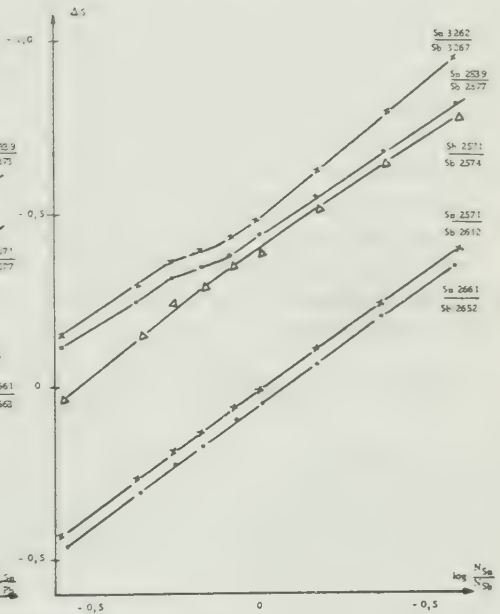


FIGURE 8 B

 $\text{SnO}_2 - \text{PbO}$

$$\Delta S = f\left(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}\right)$$

 $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$

$$\Delta S = f\left(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}}\right)$$

Courbes $\text{SnO}_2 - \text{PbO}$

Nous obtenons des courbes avec cassures pour tous les couples de raies (fig. 8 A) le phénomène est particulièrement marqué pour le couple $\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Pb } 2873}$.

Il se produit dans les zones de concentration :

$$\frac{\text{Sn } 2571}{\text{Pb } 2577} \quad 37 < N_{\text{Sn}} < 45$$

$$\frac{\text{Sn } 2661}{\text{Pb } 2663} \quad 37 < N_{\text{Sn}} < 45$$

$$\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Pb } 2873} \quad 35 < N_{\text{Sn}} < 48$$

Courbes $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$

Nous obtenons des courbes avec cassures pour les couples = $\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Sb } 2769}$; $\frac{\text{Sn } 3262}{\text{Sb } 3267}$; et des courbes rectilignes, sans discontinuité pour les autres couples. (fig. 8B).

Les zones perturbées correspondent à :

$$\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Sb } 2769} \quad 35 < N_{\text{Sn}} < 46$$

$$\frac{\text{Sn } 3262}{\text{Sb } 3267} \quad 35 < N_{\text{Sn}} < 46$$

Des courbes avec point d'inflexion ont été signalées par HEMMENDINGER (97). Des mélanges frittés Fe - Ti, dont les concentrations en Ti varient de 1 à 99 % sont étudiés spectrographiquement à l'arc électrique et les courbes $\text{Log } \frac{I_{\text{Ti}}}{I_{\text{Fe}}} = f(\text{log } \frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Fe}}})$ montrent un point d'inflexion pour : $\text{Log } \frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Fe}}} = 0$; soit une concentration de 50 % en chacun des éléments. L'auteur fait l'hypothèse de self-absorption ou self-renversement pour certaines raies et de réactions entre les ions dans l'arc électrique. D'autre part STROCK (98) explique l'existence de courbes formées de deux parties parallèles, reliées par un tronçon peu incliné, analogues à nos propres courbes, par l'effet physico-chimique de retard dans le développement lié à l'intensité des raies. Les images latentes de faible intensité, atteignent leur maximum de densité en un temps de développement plus court que celles de forte intensité. Cet effet de retard serait lié, d'après STROCK, au défaut de réciprocité et tous deux ne seraient que les manifestations différentes d'un même phénomène complexe.

I - EFFET DE RETARD AU DEVELOPPEMENT.

Nous avons vu, que le défaut de réciprocité est très faible avec l'utilisation du secteur à échelons puisque le coefficient r est très voisin de l'unité, nous pourrions donc déceler les défauts de retard au développement - s'il existe - sans être trop gênés par l'interférence du défaut de réciprocité.

Si l'effet de retard au développement existe, nous devons nous attendre à voir croître la densité des raies intenses avec la durée du développement, tandis que la densité des raies faibles atteindra son maximum beaucoup plus tôt, Par suite, si nous mesurons.

$\Delta S \frac{\text{raie forte}}{\text{raie faible}}$, ce dernier devra croître avec la durée du développement.

Nous avons pris un mélange $\text{SnO}_2\text{-PbO}$ - à 70 % Sn, 30 % Pb (en poids) ce qui correspond à :

$$\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}} = \frac{80,27}{19,72} \text{ et nous avons fait 16 clichés identiques sur 4 plaques différentes.}$$

Ces plaques ont été développées dans les mêmes conditions de température, mais avec des durées de développement respectivement égales à 2 minutes 3 mn, 4 1/2 mn, 7 mn.

Nous avons pour chacune de ces durées de développement :

1° / noté les densités de différentes raies mesurées pour le même échelon.

Mais nous ne pouvons donner qu'une signification assez douteuse à la densité optique des raies, car c'est une grandeur difficilement reproductible. Chaque densité donnée est la moyenne de 4 déterminations.

2° / mesuré ΔS pour les différents couples $\begin{smallmatrix} \text{Sn} \\ \text{Pb} \end{smallmatrix}$.

Tableau 14

DENSITE OPTIQUE

Durée du développement à 20° C.	Sn 2571	Pb 2577	Sn 2661	Pb 2663	Pb 2833	Sn 2839	Sn 2863	Pb 2873	Sn 3009
2 mn	0,80	0,51	0,76	0,51	0,85	1,61	1,39	0,48	1,45
4 mn 1/2	0,83	0,55	0,82	0,57	0,87	1,61	1,39	0,48	1,42
7 mn	0,75	0,52	0,80	0,53	0,81	1,61	1,39	0,50	1,46

ΔS

Durée du développement à 20° C.	$\begin{smallmatrix} \text{Sn 2571} \\ \text{Pb 2577} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \text{Sn 2661} \\ \text{Pb 2663} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \text{Sn 2839} \\ \text{Pb 2833} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \text{Sn 2863} \\ \text{Pb 2833} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \text{Sn 2863} \\ \text{Pb 2873} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \text{Sn 3009} \\ \text{Pb 2873} \end{smallmatrix}$
2 mn	+ 0,695	+ 0,26	+ 0,73	+ 0,53	+ 0,90	+ 0,96
3 mn			+ 0,71	+ 0,54	+ 0,90	+ 0,95
4 mn 1/2	+ 0,68	+ 0,245	+ 0,73	+ 0,53	+ 0,91	+ 0,98
7 mn	+ 0,71	+ 0,25	+ 0,77	+ 0,56	+ 0,94	+ 0,97

Nous constatons que les densités restent pratiquement constantes lorsque la durée de développement passe de 2 mn à 7 mn, et en particulier, il en est ainsi pour les raies : Sn 2839, Sn 2863, Sn 3009, qui étant très intenses auraient dû être particulièrement sensibles à cet effet de "retard au développement".

Les variations de ΔS ne sont pas significatives, car elles restent dans les limites des variations trouvées précédemment dans nos essais de reproductibilité et en tout cas, ΔS est pratiquement constant pour les couples $\begin{smallmatrix} \text{Sn 2661} \\ \text{Pb 2663} \end{smallmatrix}$ et $\begin{smallmatrix} \text{Sn 3009} \\ \text{Pb 2873} \end{smallmatrix}$ qui correspondent tous deux à des courbes avec cassures. Or si,

Si $\begin{smallmatrix} \text{Sn 2661} \\ \text{Pb 2663} \end{smallmatrix}$ correspond à deux raies, d'assez faible intensité pour lesquelles on peut penser que l'effet de retard au développement est inexistant, il n'en est pas de même pour les deux raies Sn 3009 et Pb 2873, Ce couple correspond au type $\begin{smallmatrix} \text{raie intense} \\ \text{raie faible} \end{smallmatrix}$ et aurait dû être très sensible à l'effet de retard.

Il semble que l'on puisse conclure que si l'effet de retard intervient peut-être dans le cas $\text{Sn } 2839$ $\text{Pb } 2833$, pour lequel la cassure de la courbe est très prononcée et pour lequel S semble croître avec la durée de développement, cet effet ne peut expliquer les discontinuités des autres courbes. Le développement de 3 minutes, avec le révélateur utilisé, paraît être un développement complet.

II - ROLE DE LA SELF-ABSORPTION.

L'effet de retard au développement ne pouvant expliquer toutes les "cassures" des courbes précédentes, nous avons essayé de déterminer le rôle joué par la self-absorption (99). Dans le cas de self-absorption, l'intensité d'une raie donnée s'accroît moins rapidement que le nombre d'atomes émetteurs, la courbe donnant la densité optique en fonction du logarithme du nombre d'atomes tend vers un palier, et la largeur de la raie, mesurée sur la courbe qui donne la répartition de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde, croît. Lorsque le nombre de centres émetteurs par unité de volume, augmente dans la colonne gazeuse interélectrodes, les radiations sont partiellement absorbées. Si la source est formée d'une partie centrale très chaude et dense, entourée d'une partie extérieure plus froide et plus légère donnant des raies plus étroites on peut avoir renversement des raies émises par le centre. Dans ce cas la partie centrale d'une raie donnée a une densité inférieure à celle des bords. Les atomes de la partie extérieure de la source étant, soit dans l'état fondamental, soit dans de bas états d'énergie, il faut s'attendre à ce que l'absorption se manifeste surtout pour les raies dont le niveau inférieur est bas.

a) Mélanges SnO_2 - Sb_2O_3

Densité optique

Nous avons mesuré, au microdensitomètre Huet, la densité optique des raies envisagées précédemment dans le cas des mélanges SnO_2 - Sb_2O_3 . (Nous n'avons pu étudier les mélanges SnO_2 - PbO pour lesquels les valeurs des densités étaient trop dispersées). Les chiffres donnés pour les densités correspondent à un même échelon du secteur, donc à une même durée d'exposition et sont la moyenne de cinq déterminations.

Tableau 15

Densité des raies mesurées au microdensitomètre Huet.

A	B	C	Log N_{Sn}	Sn 2661	Sn 2839	Sn 2863	Sn 3009	Sn 3262	Sb 2652	Sb 2769	Sb 2877	Sb 3267	Log N_{Sb}
20	20,41	79,58	1,310	0,465	0,885	0,730	0,765	0,940	0,835	0,780	0,920	0,820	1,901
30	30,53	69,46	1,484	0,585	0,960	0,870	0,895	1,100	0,800	0,770	0,930	0,855	1,842
35	35,58	64,41	1,554	0,635	1,030	0,890	0,930	1,210	0,790	0,780	0,910	0,860	1,809
40	40,61	59,38	1,608	0,690	1,080	0,950	0,930	1,240	0,820	0,795	0,960	0,850	1,773
45	45,63	54,36	1,659	0,680	1,030	0,870	0,920	1,150	0,730	0,690	0,840	0,710	1,735
50	50,63	49,36	1,704	0,680	1,080	0,925	0,980	1,200	0,730	0,710	0,850	0,740	1,693
60	60,61	39,38	1,782	0,760	1,106	1,000	1,060	1,270	0,675	0,680	0,820	0,675	1,595
70	70,53	29,46	1,848	0,755	1,150	0,975	1,020	1,270	0,595	0,595	0,720	0,600	1,469
80	80,40	19,59	1,905	0,830	1,170	1,025	1,100	1,335	0,525	0,505	0,660	0,510	1,292

A : Titre en poids de Sn pour 100 g Sn + Sb;

B : N_{Sn} pour 100 atomes Sn + Sb.

C : N_{Sb} pour 100 atomes Sn + Sb.

Considérations relatives aux courbes $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} \right)$

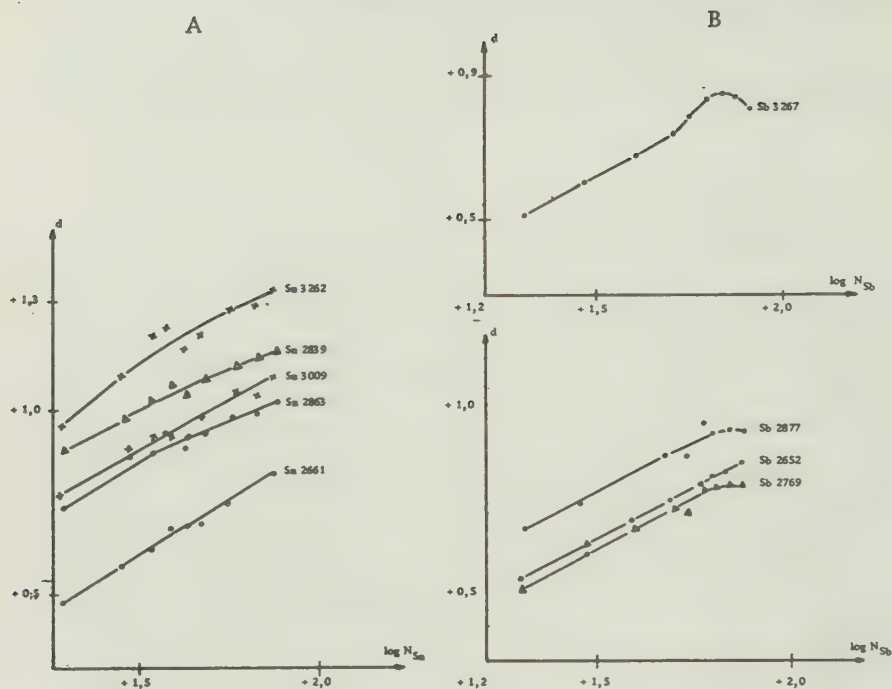
Comparons les courbes $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} \right)$ (figure 7 A et 8 B) et les courbes :

$d_{Sn} = f \left(\log N_{Sn} \right)$ figure 9 A.

$d_{Sb} = f \left(\log N_{Sb} \right)$ figure 9 B.

Courbes $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} \right)$	Courbes $d = f \left(\log N \right)$
$\Delta S \frac{Sn \ 2661}{Sb \ 2652}$ Pas de cassure	$d_{2661} = f \left(\log N_{Sn} \right)$ pas d'absorption $d_{2652} = f \left(\log N_{Sb} \right)$ pas d'absorption
$\Delta S \frac{Sn \ 2839}{Sb \ 2769}$ Cassure très marquée pour $35 < N_{Sn} < 46$	$d_{2839} = f \left(\log N_{Sn} \right)$ faible absorption pour $N_{Sn} > 45$ $d_{2769} = f \left(\log N_{Sb} \right)$ Absorption pour $N_{Sb} > 60 \left(N_{Sn} < 40 \right)$
$\Delta S \frac{Sn \ 2863}{Sb \ 2877}$ s'incurve vers le bas pour $N_{Sn} > 50$	$d_{2863} = f \left(\log N_{Sn} \right)$ faible absorption pour $N_{Sn} > 35$ $d_{2877} = f \left(\log N_{Sb} \right)$ Absorption pour $N_{Sb} > 60 \left(N_{Sn} < 40 \right)$
$\Delta S \frac{Sn \ 3009}{Sb \ 2877}$ cassure pour $40 < N_{Sn} < 46$	$d_{3009} = f \left(\log N_{Sn} \right)$ pas d'absorption $d_{2877} = f \left(\log N_{Sb} \right)$ absorption pour $N_{Sb} > 60 \left(N_{Sn} < 40 \right)$
$\Delta S \frac{Sn \ 3262}{Sb \ 3267}$ cassure pour $35 < N_{Sn} < 46$	$d_{3262} = f \left(\log N_{Sn} \right)$ faible absorption pour $N_{Sn} > 35$ $d_{3267} = f \left(\log N_{Sb} \right)$ absorption très marquée pour $N_{Sb} > 60 \left(N_{Sn} < 40 \right)$

FIGURE 9

Figure 9 - $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ -

$$A - d_{\text{Sn}} = f(\log N_{\text{Sn}})$$

$$B - d_{\text{Sb}} = f(\log N_{\text{Sb}})$$

Profil des raies

D'autre part nous avons étudié "la largeur" et le profil des raies pour les mélanges $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$, grâce aux enregistrements graphiques faits au microphotomètre enregistreur Hilger. Nous avons ainsi obtenu des renseignements complémentaires sur les phénomènes de self-absorption et éventuellement de self-renversement.

La "largeur" d'une raie est l'intervalle de deux longueurs d'onde pour lesquelles l'intensité est la moitié de l'intensité maximum correspondant à la valeur moyenne de λ . (100)

Nous l'exprimons par un nombre qui lui est proportionnel et qui est égal en mn à la largeur de la raie mesurée à mi-hauteur.

Tableau 16

- SnO_2 - Sb_2O_3

Largeur des raies

A	B	C	Sn 2661	Sn 2839	Sn 2863	Sn 3009	Sn 3262	Sb 2652	Sb 2769	Sb 2877	Sb 3267
20	20,41	79,58	4,5	7	6	6	9,5	5	6	6,5	7
30	30,53	69,46	4,5	7	6,5	6	10	5	6	6,5	7
35	35,58	64,41	4,5	8,5	6,9	6,5	9,5	4,5	6	6,5	7,0
40	40,61	59,38	4,5	8,5	6,5	7	10	4,5	6	6	7
45	45,63	54,36	4,5	8,5	7	7	10	4,5	5,5	6	6,5
50	50,63	49,36	4,5	8,5	7	7	10	4,5	5	5,5	6,5
60	60,61	39,38	4,5	9	7	7,5	12,5	4,5	5	5,5	6
70	70,53	29,46	5	9	7	7	11,5	4	5	5	6
80	80,40	19,59	5	10,5	7,5	8,5	12,5	4	5	5	5,5

A : Titre en poids de Sn pour 100 g Sn + Sb.

B : N_{Sn} pour 100 atomes Sn + Sb.C : N_{Sb} pour 100 atomes Sn + Sb.

Si nous considérons les profils et la "largeur" des raies, nous constatons qu'en aucun cas, il n'y a self-renversement et que c'est aux environs de $N_{\text{Sb}} = 60$ et $N_{\text{Sn}} = 35$ que se font les élargissements des raies de Sb - et Sn. D'autre part les raies Sn 2661 et Sb 2652 qui correspondent à la courbe $\Delta S = f(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}})$ sans cassure ne présentent pas d'élargissement dans les zones précédentes de concentration. Les deux couples $\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Sb } 2769}$ et $\frac{\text{Sn } 3262}{\text{Sb } 3267}$ qui donnent lieu à des cassures très marquées correspondent aux raies les plus fortement élargies.

L'examen des courbes de densité et celui de la largeur des raies montrent que l'absorption des raies de Sb se fait brusquement aux environs de $N_{\text{Sb}} = 60$ la densité des raies de Sb reste ensuite constante pour $N_{\text{Sb}} > 60$. Dans la zone où il y a absorption pour les radiations de Sb, $\Delta S \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}}$ mesuré, a donc une valeur supérieure à celle qu'il aurait s'il n'y avait pas d'absorption. La partie correspondante de la courbe, présente, par rapport à la deuxième partie correspondant à la non-absorption des raies de Sb, une translation parallèle à l'axe des ΔS , dans le sens positif. Pour cette deuxième portion de courbe, la valeur de ΔS est encore diminuée par une légère absorption des raies de Sn. Mais cette absorption des raies de Sn contrairement à ce qui se passe pour Sb, n'est pas un phénomène brusque.

Il semble donc que nous puissions conclure que dans le cas des courbes $\Delta S = f(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Sb}})$ les cassures peuvent s'expliquer en grande partie par des phénomènes d'absorption.

La considération des densités optiques et des intensités laisse toujours une part d'incertitude dans les conclusions : d'un spectre à l'autre les densités varient pour un même échantillon. D'autre part la mesure de $\Delta S = f(\log \frac{N_A}{N_B})$ ne permet pas de saisir l'évolution individuelle des raies de A et B, aussi avons-nous cherché à comparer les intensités des raies des éléments A et B, à celle d'un élément ajouté au mélange en proportions constantes. Nous avons employé cette méthode pour les mélanges SnO₂-PbO.

b) Mélanges SnO₂ - PbO

Pour les mélanges SnO₂-PbO pour lesquels nous n'avons pu faire une étude directe des densités nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne. Après différents essais avec les oxydes : ZnO, MgO, CdO, MnO₂, nous avons adopté MnO₂ qui a l'avantage de présenter des raies de densité convenable dans les zones spectrales qui nous intéressent.

Nous avons préparé MnO₂ suffisamment pur, en réduisant MnO₄K, par l'alcool en milieu alcalin. La difficulté de la préparation réside dans l'élimination de la soude adsorbée sur MnO₂ obtenu très fin. L'élimination du sodium au cours des lavages a été suivie par analyse spectrographique dans l'arc. Puis le bioxyde a été porté à 550° pendant 3 heures. Une thermogravimétrie nous avait assurés de la parfaite stabilité de MnO₂ entre 370° et 780°.

Nous avons réalisé des mélanges :



contenant uniformément 4 % d'atomes de Mn pour 100 atomes de Sn + Pb + Mn

Dans ce cas : dans l'expression $\Delta S = K \log \frac{m_A N_A}{N_B^{mB}} + C$

(où B représente Mn et A successivement Sn, Pb,

La quantité N_B^{mB} est une constante $\Delta S = K m_A \log N_A + C'$.

S'il n'y a pas d'absorption la courbe $\Delta S = f(\log N_A)$ doit être une droite, mais s'il y a absorption, m_A décroît lorsque N_A croît et la courbe tend vers un palier si $m_A \rightarrow 0$;

Nous avons utilisé les raies suivantes de Mn :

Mn I 2798,271 $3d^5 4s^2 a^6 S_{1/2} \longrightarrow 3d^5 4s (a^5 S) 4p^6 P_{5/2}^\circ$
0,00 eV 4,41 eV

2801,084 (même multiplet que 2798,271)
 $a^6 S_{5/2} \longrightarrow \gamma^6 P_{3/2}^\circ$

Mn II 2605, 688 $3d^5 (a^6 S) 4s a^7 S_3 - 3d^5 (a^6 S) 4p^7 P_2^\circ$
0,00 eV 4,74 eV

2949,201 $3d^5 (a^6 S) 4s a^5 S - 3d^5 (a^6 S) 4p^6 P_3^\circ$
1,17 eV 5,35 eV

Potentiel d'ionisation : 15,64 volts.

Il est ennuyeux de comparer des raies d'étincelle de Mn à des raies d'arc de Sn et Pb, mais nous y avons été obligés par les conditions : longueurs d'onde proches, densités comparables, non chevauchement des raies, d'autre part nous cherchons l'allure générale de la courbe $S = K \log \frac{N_A}{N_C} + C$ et non des résultats numériques très précis.

Tableau 17

Mélanges SnO₂ - PbO - MnO₂

A Nombre atomes de Mn	Nombre atomes de Sn	Nombre atomes de Pb	Log N _{Sn}	Log N _{Pb}	Sn2661 Mn2605	Pb2663 Mn2605	Pb2873 Mn2798	Sn2839 Mn2798	Sn2863 Mn2949	Pb2873 Mn2949	Sn3009 Mn2949
4	15	81	1,176	1,908	- 0,500	+ 0,185	+ 0,470	+ 0,560	- 0,390	- 0,50	- 0,380
4	20	76	1,301	1,881	- 0,270	+ 0,215	+ 0,430	+ 0,610	- 0,270	- 0,495	- 0,235
4	25	71	1,398	1,851	- 0,195	+ 0,210	+ 0,445	+ 0,700	- 0,190	- 0,49	- 0,140
4	30	66	1,477	1,819	- 0,025	+ 0,230	+ 0,430	+ 0,760	- 0,070	- 0,46	- 0,030
4	35	61	1,544	1,785	+ 0,030	+ 0,215	+ 0,435	+ 0,790	- 0,030	- 0,475	+ 0,010
4	40	56	1,602	1,748	+ 0,040	+ 0,180	+ 0,410	+ 0,820	+ 0,010	- 0,505	+ 0,025
4	44	52	1,643	1,716	+ 0,100	+ 0,210	+ 0,430	+ 0,860	+ 0,025	- 0,51	+ 0,115
4	45	51	1,653	1,707	+ 0,100	+ 0,210	+ 0,420	+ 0,840	+ 0,050	- 0,50	+ 0,105
4	48	48	1,681	1,681	+ 0,180	+ 0,210	+ 0,430	+ 0,890	+ 0,080	- 0,495	+ 0,145
4	50	46	1,699	1,662	+ 0,170	+ 0,180	+ 0,400	+ 0,900	+ 0,085	- 0,53	+ 0,135
4	55	41	1,740	1,612	+ 0,220	+ 0,190	+ 0,415	+ 0,930	+ 0,120	- 0,545	+ 0,185
4	60	36	1,778	1,556	+ 0,215	+ 0,170	+ 0,395	+ 0,960	+ 0,170	- 0,56	+ 0,230
4	65	31	1,813	1,491	+ 0,275	+ 0,140	+ 0,330	+ 0,940	+ 0,170	- 0,605	+ 0,220
4	70	26	1,845	1,415	+ 0,275	+ 0,060	+ 0,325	+ 0,995	+ 0,225	- 0,645	+ 0,300
4	80	16	1,903	1,204	+ 0,320	+ 0,030	+ 0,255	+ 1,035	+ 0,270	- 0,775	+ 0,320

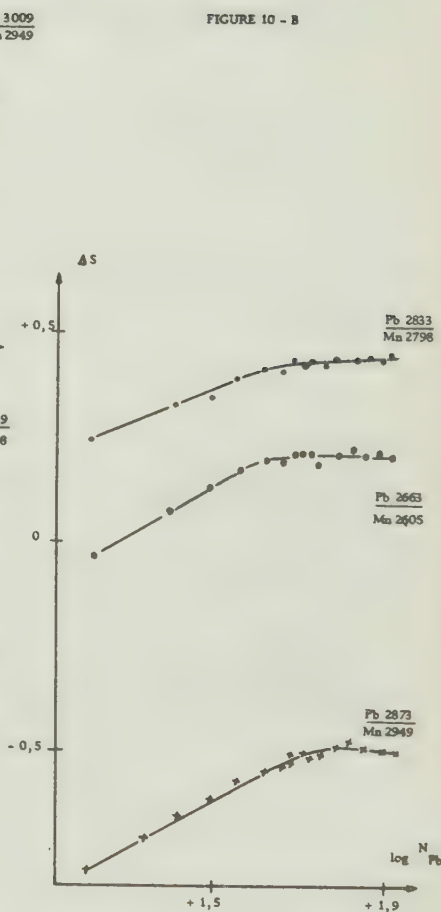
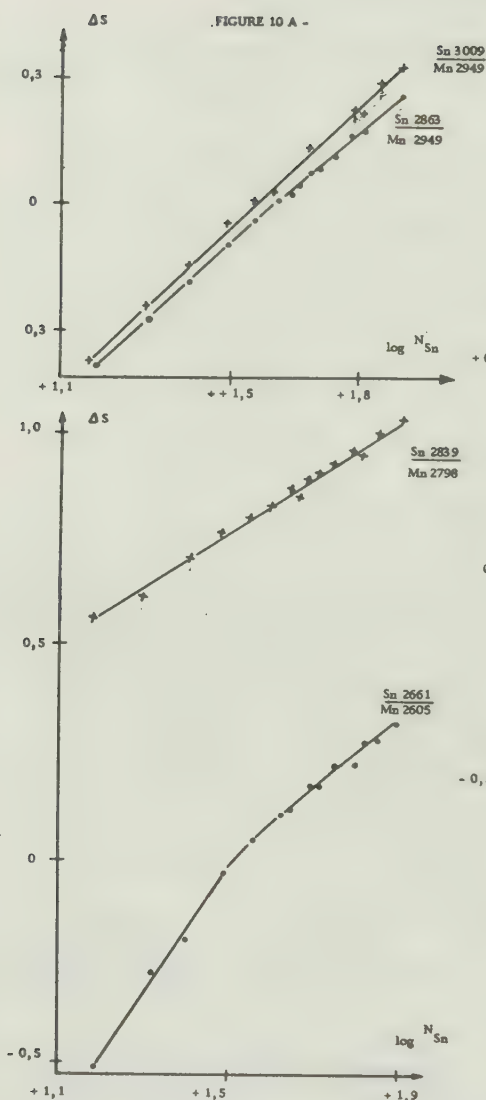


Figure 10 - $SnO_2 - PbO - MnO_2$

$$A - \Delta S \frac{Sn}{Mn} = f(\log N_{Sn})$$

$$B - \Delta S \frac{Pb}{Mn} = f \log (N_{Sn})$$

Dans les courbes correspondantes nous avons porté en abscisse $\log N_{Sn}$ et $\log N_{Pb}$ et non $\log \frac{NSn}{NMn}$ et $\log \frac{NPb}{NMn}$ puisque N_{Mn} est une constante.

Considérations relatives aux courbes $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$

Comparons les courbes $\Delta S = f \log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$ (fig. 7 et 8 A.) et les courbes $\Delta S = f - \log \frac{N_{Sn}}{N_{Mn}}$ fig 10 A.

$\Delta S = f - \log \frac{N_{Pb}}{N_{Mn}}$ fig 10 B.

Courbes $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$	Courbes $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Mn}} \right)$ et $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{Pb}}{N_{Mn}} \right)$
ΔS $\frac{Sn\ 2661}{Pb\ 2663}$ cassure pour 37 $< N_{Sn} < 48$	ΔS $\frac{Sn\ 2661}{Mn\ 2605}$ faible absorption de Sn 2661 pour $N_{Sn} > 35$ ΔS $\frac{Pb\ 2663}{Mn\ 2605}$ absorption très marquée de Pb 2663 ΔS_{acte} pour $N_{Pb} > 46$ $N_{Sn} < 50$
ΔS $\frac{Sn\ 2839}{Pb\ 2833}$ cassure très marquée pour 37 $< N_{Sn} < 48$	ΔS $\frac{Sn\ 2839}{Mn\ 2798}$ non absorption de Sn 2839 ΔS $\frac{Pb\ 2833}{Mn\ 2798}$ absorption très marquée de Pb 2833 ΔS_{acte} pour $N_{Pb} > 46$ $N_{Sn} < 50$
ΔS $\frac{Sn\ 2863}{Pb\ 2873}$ Cassure pour 37 $< N_{Sn} < 48$	ΔS $\frac{Sn\ 2863}{Mn\ 2949}$ la courbe s'incurve très légèrement pour $N_{Sn} > 35$ ΔS $\frac{Pb\ 2873}{Mn\ 2949}$ Absorption très marquée de Pb 2873 ΔS_{acte} pour $N_{Sb} > 56$ $N_{Sn} < 40$
ΔS $\frac{Sn\ 3009}{Pb\ 2873}$ Cassure pour 37 $< N_{Sn} < 48$	ΔS $\frac{Sn\ 3009}{Mn\ 2949}$ Très faible absorption de Sn pour $N_{Sn} > 35$

Les raies du plomb, considérées, présentent le phénomène d'absorption De même que pour Sb, c'est un phénomène assez brusque et $\frac{Pb}{Mn}$ tend vers palier. L'absorption est beaucoup moins marquée pour les raies de Sn. En tout cas, c'est bien pour les concentrations correspondant aux zones de cassures que commence l'absorption des raies.

De même que pour les mélanges $SnO_2 - Sb_2O_3$, nous avons étudié le profil et la "largeur" des raies.

Largeur des raies pour les mélanges $SnO_2 - PbO$

Titre en poids de Sn pour 100 g Sn + Pb	N_{Sn} pour 100 atomes Sn + Pb	LARGEUR des RAIES							N_{Pb} pour 100 atomes Sn + Pb
		Sn 2661	Sn 2839	Sn 2863	Sn 3009	Pb 2663	Pb 2833	Pb 2873	
5	8,41		6	5	5,5		8,5	5,5	91,58
15	23,55	4	7	6,5	6,5	6	8,5	5,5	76,44
20	30,36	4	8	6,5	6,5	5	7,5	5	69,63
25	36,78	4	9	7,5	6,5	5,5	7,5	5,5	63,21
30	42,77	4	8,5	6,5	7	4,5	7	5	57,22
35	48,42	4,5	10	8	8	5	7,5	5,5	51,57
40	53,75	4,5	10	8	8	4,5	7	5	46,24
45	58,78	4,5	10	8	8	4,5	6,5	5	41,21
50	63,55	4,5	10	8	8	4,5	6	5	36,44

Le profil des raies montre qu'il n'y a aucun phénomène de renversement, La raie Pb 2833 montre un élargissement assez important, pour $N_{Pb} > 46$, ce qui est normal, car le niveau inférieur de cette radiation est l'état fondamental. Mais par contre, on ne retrouve pas l'absorption de Pb 2873 révélée par l'étude du mélange $SnO_2 - PbO - MnO_2$. L'élargissement notable de Sn 2839 et Sn 3009 pour $N_{Sn} > 35$ est comparable à celui qui se produit dans le cas des mélanges $SnO_2 - Sb_2O_3$, or l'absorption de Sn 2839 et Sn 3009 est très peu marquée dans le cas des mélanges $SnO_2 - PbO - MnO_2$. Peut-être faut-il penser que la présence de MnO_2 perturbe la décharge et que l'on ne se trouve plus dans les mêmes conditions.

Néanmoins, il semble bien que dans le cas de $SnO_2 - PbO$, le phénomène principal, responsable des cassures des courbes $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$ est également un phénomène d'absorption des radiations et que l'on puisse en donner une explication analogue à celle donnée pour les mélanges $SnO_2 - Sb_2O_3$.

c) Conclusion

Nous pouvons donc conclure qu'à l'absorption qui existe dans les deux sortes de mélanges considérés, ($SnO_2 - PbO$), ($SnO_2 - Sb_2O_3$) vient s'ajouter dans une faible mesure, pour les raies très intenses, l'effet de retard au développement.

Ce phénomène de cassure est complexe et il est difficile d'en déterminer exactement les facteurs;

E - ESSAI D'UTILISATION D'UN ETALON INTERNE.

Afin de nous rendre compte si l'usage de l'étalon interne MnO_2 était avantageux et si les résultats étaient meilleurs en comparant respectivement les raies de Sn et Pb à celles d'un élément entrant en quantité constante dans le mélange, au lieu de les comparer entre elles, nous avons fait 56 spectres du mélange 4 % Mn - 60 % Sn - 36 % Pb 30 spectres du mélange 4 % Mn - 50 % Sn - 46 % Pb.

ΔS correspondant à de très nombreux couples de raies a été mesuré. En particulier, nous avons utilisé les raies MnI 2798, 271 et 2801,084 qui théoriquement devraient donner de meilleurs résultats que les raies de Mn II. Or les résultats sont très dispersés et nous avons dû renoncer à utiliser la méthode consistant à prendre MnO_2 comme étalon interne. MnO_2 semble jouer un rôle perturbateur. Nous avons, de plus constaté que sa présence influe sur les densités relatives des raies. Tout se passe comme si en présence de Mn, les raies de Sn étaient excitées ou les raies de Pb affaiblies. C'est l'effet bien connu du "tiers-élément". Cet effet varie assez peu, suivant les quantités de Sn et Pb en présence. Il est maximum lorsque $N_{Sn} = N_{Pb}$

CHAPITRE IV

ALLIAGES TERNAIRES ; ETAIN, PLOMB, ANTIMOINE

Après l'étude des alliages binaires, nous avons passé à celle d'alliages ternaires Sn - Pb - Sb.

Nous avons : 1° essayé d'établir des courbes d'étalonnage permettant de doser deux des éléments ;

2° étudié l'effet produit par l'introduction du 3° élément.

RAICHBAUM (49) donne des résultats d'analyse spectrographique d'alliages ternaires Sn - Pb - Bi et utilise même les courbes relatives aux alliages ternaires pour des alliages binaires.

A - DETERMINATION DU FACTEUR ANALYTIQUE ΔS

Les alliages ternaires ont été fabriqués d'une manière analogue à celle qui a été utilisée pour les alliages binaires. Les concentrations données sont en nombre d'atomes pour 100 atomes de Sn + Pb + Sb et nous avons tracé les courbes :

$$\Delta S \frac{Sn}{Pb} = f \text{ Log } \left(\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right) \text{ (fig. 11)}$$

$$\Delta S \frac{Sb}{Pb} = f \text{ Log } \left(\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} \right) \text{ (fig. 12)}$$

Les valeurs de ΔS correspondent à un minimum de cinq déterminations. Pour de nombreux points, nous avons utilisé des alliages de fabrications différentes afin de nous assurer qu'ils donnaient bien les mêmes valeurs de ΔS et par suite qu'ils ne présentaient pas des structures différentes.

Tableau 19

Alliages ternaires Concentration en atomes	$\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$	$\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$	$\Delta S \frac{Sn\ 3009}{Pb\ 2873}$ (Alliage ternaire)
3,33 % Sn - 90 % Pb - 6,66 % Sb	3,33/90	- 1,432	- 0,630
5 % Sn - 85 % Pb - 10 % Sb	5/85	- 1,230	- 0,510
6,66 % Sn - 80 % Pb - 13,33 % Sb	6,66/80	- 1,079	- 0,390
8,33 % Sn - 75 % Pb - 16,66 % Sb	8,33/75	- 0,954	- 0,310
9,33 % Sn - 72 % Pb - 18,66 % Sb	9,33/72	- 0,887	- 0,275
10 % Sn - 70 % Pb - 20 % Sb	1/7	- 0,845	- 0,245
10 % Sn - 30 % Pb - 60 % Sb	1/3	- 0,477	+ 0,030
20 % Sn - 50 % Pb - 30 % Sb	2/5	- 0,398	+ 0,035
20 % Sn - 45 % Pb - 35 % Sb	4/9	- 0,352	+ 0,070
30 % Sn - 60 % Pb - 10 % Sb	1/2	- 0,301	+ 0,110
20 % Sn - 40 % Pb - 40 % Sb	-	-	+ 0,120
10 % Sn - 20 % Pb - 70 % Sb	-	-	+ 0,120
5 % Sn - 10 % Pb - 85 % Sb	-	-	+ 0,140
40 % Sn - 20 % Pb - 40 % Sb	2	+ 0,301	+ 0,500
30 % Sn - 10 % Pb - 60 % Sb	3	+ 0,477	+ 0,630
70 % Sn - 10 % Pb - 20 % Sb	7	+ 0,845	+ 0,880
85 % Sn - 5 % Pb - 10 % Sb	17	+ 1,230	+ 1,200

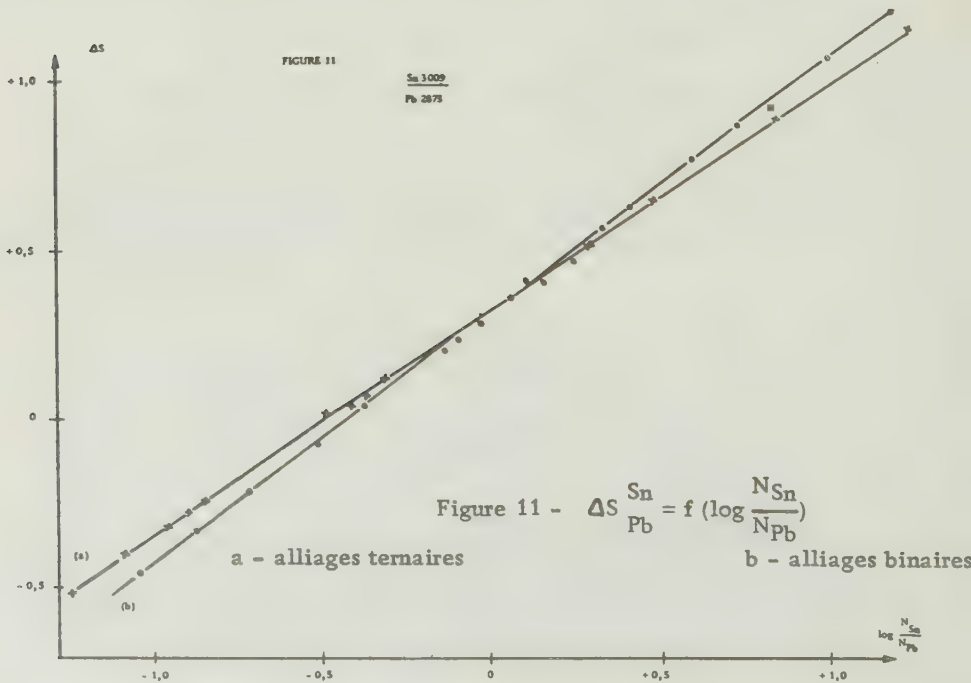


Tableau 20

Alliages ternaires Sn - Pb - Sb Concentration en atomes	$\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$	$\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$	$\Delta S \frac{Sb \ 2877}{Pb \ 2873}$
6,66 % Sb - 90 % Pb - 3,33 % Sn	6,66/90	- 1,131	- 0,870
10 % Sb - 85 % Pb - 5 % Sn	10/85	- 0,929	- 0,765
10 % Sb - 60 % Pb - 30 % Sn	1/6	- 0,778	- 0,650
13,33 % Sb - 80 % Pb - 6,66 % Sn	"	"	- 0,630
16,66 % Sb - 75 % Pb - 8,33 % Sn	16,66/75	- 0,653	- 0,580
18,66 % Sb - 72 % Pb - 9,33 % Sn	18,66/72	- 0,586	- 0,470
20 % Sb - 70 % Pb - 10 % Sn	2/7	- 0,544	- 0,440
30 % Sb - 50 % Pb - 20 % Sn	3/5	- 0,222	- 0,235
35 % Sb - 45 % Pb - 20 % Sn	7/9	- 0,109	- 0,150
40 % Sb - 40 % Pb - 20 % Sn	1	0	- 0,045
60 % Sb - 30 % Pb - 10 % Sn	2	+ 0,301	+ 0,140
40 % Sb - 20 % Pb - 40 % Sn	"	"	+ 0,145
20 % Sb - 10 % Pb - 70 % Sn	"	"	+ 0,130
10 % Sb - 5 % Pb - 85 % Sn	"	"	+ 0,150
70 % Sb - 20 % Pb - 10 % Sn	7/2	+ 0,544	+ 0,305
60 % Sb - 10 % Pb - 30 % Sn	6	+ 0,778	+ 0,450
85 % Sb - 10 % Pb - 5 % Sn	85/10	+ 0,929	+ 0,600

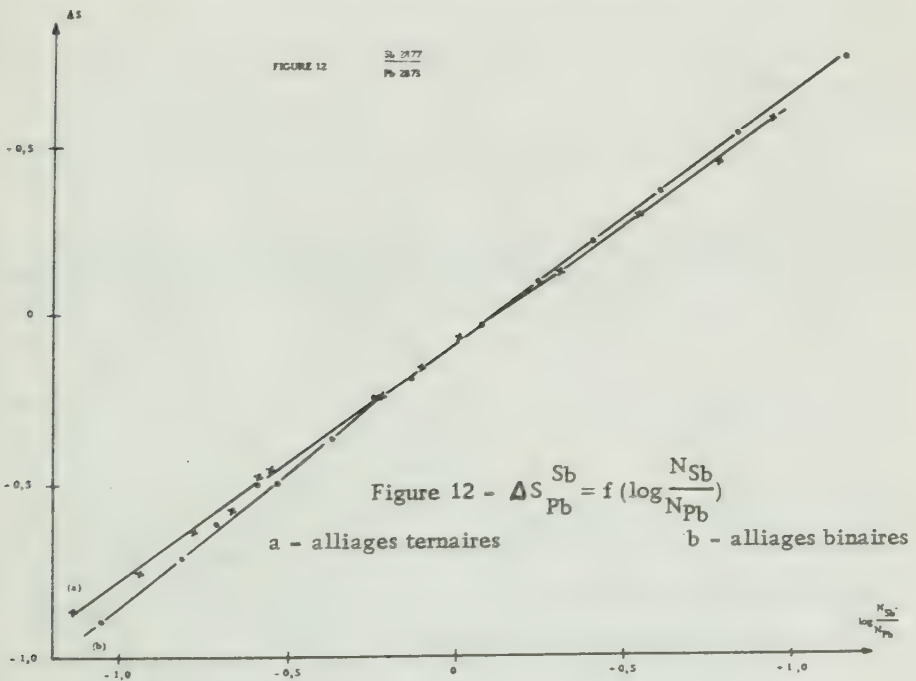


Tableau 21

<u>Alliages ternaires</u> Concentration en atomes	$\frac{N_{Sn}}{N_{Sb}}$	$\text{Log } \frac{N_{Sn}}{N_{Sb}}$	$\Delta S \frac{Sn \ 3009}{Sn \ 2877}$
5 % Sn - 85 % Sb - 10 % Pb	5/85	- 1,230	- 0,445
10 % Sn - 70 % Sb - 20 % Pb	1/7	- 0,845	- 0,180
10 % Sn - 60 % Sb - 30 % Pb	1/6	- 0,778	- 0,120
30 % Sn - 60 % Sb - 10 % Pb	1/2	- 0,301	+ 0,190
20 % Sn - 40 % Sb - 40 % Pb	"	"	+ 0,180
20 % Sn - 20 % Sb - 20 % Pb	"	"	+ 0,190
9,33 % Sn - 18,66% Sb - 72% Pb	"	"	+ 0,195
8,33 % Sn - 16,66% Sb - 75% Pb	1/2	- 0,301	+ 0,295
6,66 % Sn - 13,33% Sb - 80% Pb	"	"	+ 0,250
5 % Sn - 10% Sb - 85% Pb	"	"	+ 0,270
3,33 % Sn - 6,66% Sb - 90% Pb	"	"	+ 0,240
20 % Sn - 35 % Sb - 45% Pb	4/7	- 0,243	+ 0,225
20 % Sn - 30 % Sb - 50% Pb	2/3	- 0,178	+ 0,280
40 % Sn - 40 % Sb - 20% Pb	1	- 0	+ 0,380
30 % Sn - 10 % Sb - 60% Pb	3	+ 0,477	+ 0,765
70 % Sn - 20 % Sb - 10% Pb	7/2	+ 0,544	+ 0,800
85 % Sn - 10 % Sb - 5% Pb	85/10	+ 0,929	+ 1,070

Les conditions électriques sont identiques aux conditions réalisées pour les alliages binaires.

Les raies d'analyse sont les raies utilisées pour l'analyse de ces alliages binaires.

Une étude de la variation des raies durant l'étincelage, opérée en faisant une pose de 64 secondes, fractionnée en 8 poses de 8 secondes, montre que les raies subissent une évolution parallèle et tendent vers une densité constante aux environs de la 35^e seconde.

Pour unifier nos modes opératoires, nous avons fixé la durée de pré-étincelage à 45 secondes.

Puisque $N_{Sn} + N_{Pb} + N_{Sb} = 100$ il suffit pour déterminer le nombre d'atomes de Sn, Pb, Sb, contenus dans un alliage de connaître $\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$ et $\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$. Ces valeurs sont données par les courbes :

$$\Delta S \frac{Sn}{Pb} = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right) \text{ (fig. 11)} \quad \text{et} \quad \Delta S \frac{Sb}{Pb} = f \left(\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} \right) \text{ (fig. 12)}$$

Pour que ces courbes puissent nous fournir les valeurs de N_{Sn} , N_{Pb} et N_{Sb} il faut que ΔS correspondant à une valeur donnée de $\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$ ne dépende pas de la proportion de Sb dans l'alliage et de même que ΔS correspondant à une valeur donnée de $\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$ ne dépende pas de la proportion de Sn.

L'examen du tableau 19 montre que lorsque le rapport $\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$ reste constant et égal à 1/2, tandis que la proportion de Sb varie de 10 à 85 %, ΔS reste constant, c'est-à-dire à l'intérieur de l'intervalle $\Delta S_m \pm \sigma$. Donc la proportion de Sb n'intervient pas. De même, lorsque le rapport $\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$ reste constant et égal à 2, tandis que la proportion de Sn varie de 10 à 85 %, ΔS reste constant aux erreurs d'expériences près (Tableau 20). Nous trouvons également même valeur pour ΔS pour deux alliages pour lesquels $\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} = \frac{1}{6}$ et où les proportions de Sn sont respectivement 6,66 % et 85 %, la proportion de Sn n'intervient pas sur les intensités relatives de Sb 2877 et Pb 2873.

J. M. LOPEZ de AZCONA et L. JIMENO-MARTIN signalent que dans le système Zn - Pb - Sn riche en zinc et contenant de 0 à 12 % atomes de Pb et 0 à 9 % atomes de Sn, l'influence de Sn tend vers une valeur limite atteinte pour 6 % de Sn (102).

Mais si nous considérons $\Delta S \frac{Sn\ 3009}{Sb\ 2877}$ (tableau 21) nous voyons que la valeur de ΔS pour un rapport $\frac{N_{Sn}}{N_{Sb}}$ donné dépend de la proportion de Pb. Pour huit alliages, pour lesquels $\frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} = \frac{1}{2}$, ΔS varie avec la proportion de Pb (10 à à 90 % Pb) entre 0,18 et 0,295.

Ces variations sont significatives si on les compare à l'erreur propre à la méthode. Entre 10 et 72 % Pb, ΔS reste constant, puis augmente brusquement.

la courbe $\Delta S \frac{Sn}{Sb} = f \log \left(\frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} \right)$ ne peut donc être tracée.

B - PRECISION DES RESULTATS.

Après nous être assurés que nous étions bien dans une répartition de Gauss, nous avons calculé l'erreur quadratique sur ΔS pour les couples $\frac{Sn\ 3009}{Pb\ 2873}$; $\frac{Sb\ 2877}{Pb\ 2873}$; $\frac{Sn\ 3009}{Sb\ 2877}$ en utilisant la même méthode que pour les alliages binaires et nous en avons tiré l'erreur faite sur le nombre d'atomes de Sn, Pb, Sb.

Tableau 22

Alliages 20 % Sn - 40 % Pb - 40 % Sb (en atomes)

Couples.	$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (\Delta S - \Delta S_m)^2}{n-1}}$ n = 31	$\frac{N_A}{N_B}$
$\frac{\text{Sn 3009}}{\text{Pb 2873}}$	$\sigma = \pm 0,022$	$0,4787 < \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}} < 0,5346$
$\frac{\text{Sb 2877}}{\text{Pb 2873}}$	$\sigma = \pm 0,013$	$0,9581 < \frac{N_{\text{Sb}}}{N_{\text{Pb}}} < 1,0435$
$\frac{\text{Sn 3009}}{\text{Sb 2877}}$	$\sigma = \pm 0,021$	

La plus grande erreur commise sur le nombre d'atomes est :

7 % sur Sn

4 % sur Sb

3 % sur Pb.

C - INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ANTIMOINE SUR $\Delta S \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$
INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ETAIN SUR $\Delta S \frac{N_{\text{Sb}}}{N_{\text{Pb}}}$

Nous vous proposons d'étudier l'influence de Sb sur $\Delta S \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$ lorsque $\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$ varie et celle de Sn sur $\Delta S \frac{N_{\text{Sb}}}{N_{\text{Pb}}}$ lorsque $\frac{N_{\text{Sb}}}{N_{\text{Pb}}}$ varie. Si ces influences étaient nulles ou constantes, les courbes établies pour les alliages Sn - Pb et Sb - Pb seraient utilisables pour l'analyse des alliages ternaires.

BRECKPOT, CREFFIER, Perlinghi (103) étudient l'influence de Sn sur le dosage de Pb et l'influence de Sb sur le dosage de Sn dans les alliages ternaires à base de Pb pour de faibles teneurs de Sn et Sb. L'effet est variable avec les teneurs.

Nous avons tracé sur un même graphique :

- d'une part la courbe $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}} \right)$ pour l'alliage binaire Sn-Pb

et la courbe $\Delta S = f \left(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}} \right)$ pour l'alliage ternaire Sn-Pb-Sb

pour le couple $\frac{\text{Sn 3009}}{\text{Pb 2873}}$. (figure 11).

- d'autre part la courbe $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} \right)$ pour l'alliage binaire Sb-Pb
et la courbe $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} \right)$ pour l'alliage ternaire Sn-Pb-Sb
Sb pour le couple $\frac{Sb \ 2877}{Pb \ 2873}$ (figure 12)

Les courbes $\Delta S \frac{Sn \ 3009}{Pb \ 2873}$ relatives à l'alliage binaire et à l'alliage ternaire ne sont pas parallèles. Ce sont pratiquement deux droites dont les pentes diffèrent (0,73 et 0,65). La pente diminue lorsqu'on passe de l'alliage binaire à l'alliage ternaire. Ces deux courbes se coupent pour :

$$\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} = 0,04 \quad \text{soit pour } N_{Sn} \approx 52, \quad N_{Pb} \approx 48. \quad (\text{dans l'alliage binaire})$$

Les courbes $\Delta S \frac{Sb \ 2877}{Pb \ 2873}$ relatives à l'alliage binaire et à l'alliage ternaire sont pratiquement confondues pour $-0,55 < \log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} < +0,40$, c'est-à-dire pour $23 < N_{Sb} < 72$.

Pour $N_{Sb} < 23$, à une même valeur de $\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$ correspond une plus grande valeur de ΔS pour l'alliage ternaire que pour l'alliage binaire, c'est l'inverse qui se produit pour $N_{Sb} > 72$. Il y a donc interaction des différents éléments entre eux.

Pour une valeur donnée de $\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$, la présence de Sb amène une augmentation des densités optiques de Pb 2873 et Sn 3009, bien qu'elle diminue le pourcentage du nombre d'atomes de Pb et Sn.

Tableau 23
DENSITE OPTIQUE

		Pb 2873	Sn 3009
$\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} = -0,88$	Alliage binaire	1,13	0,82
	Alliage ternaire	1,30	1,02
$\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} = +0,84$	Alliage binaire	0,52	1,39
	Alliage ternaire	0,65	1,53

Nous avons fait varier les proportions de deux éléments, en laissant fixe le pourcentage du troisième et nous avons noté la densité optique de la raie d'analyse de ce troisième élément pour chacun des cas (tableau 24). Les valeurs fournies pour la densité sont la moyenne de cinq déterminations. A la condition d'opérer avec un même lot de plaques et dans les conditions expérimentales identiques, l'examen des densités peut donner des renseignements assez sûrs.

Tableau 24
Alliages ternaires Sn-Pb-Sb
Densité optique

Nbre d'atomes pour 100			Nbre d'atomes pour 100			Nbre d'atomes pour 100		
Sn	Pb . Sb .	d _{Sn} 3009	Pb	Sb . Sn .	d _{Pb} 2873	Sb	Sn . Pb .	d _{Sb} 2877
5	10 85	1,43	10	0 90	0,80	10	5 85	0,82
	85 10	1,23		20 70	0,96		30 60	0,80
				60 30	1,07		90 0	0,77
				85 5	1,23			
				90 0	1,34			
10	0 90	1,48	20	0 80	0,97	20	0 80	1,21
	20 70	1,49		40 40	1,25		10 70	1,20
	30 60	1,49		70 10	1,50		70 10	1,20
	70 20	1,42		80 10	1,53		80 0	0,96
	90 0	1,35						
30	0 70	1,76	40	0 55	1,20	40	20 40	1,50
	10 60	1,77		35 20	1,60		40 20	1,39
	60 10	1,59		55 0	1,75		60 0	1,38
	70 0	1,61						
70	0 30	1,79	70	0 30	1,55	60	10 30	1,57
	20 10	1,79		30 0	1,86		30 10	1,57
	30 0	1,67					40 0	1,48
						70	0 30	1,82
							10 20	1,72
							30 0	1,69

La densité optique de Sn 3009 croît lorsqu'on remplace Pb par Sb, elle décroît dans le cas contraire.

La densité optique de Pb 2873 croît lorsque Sn est remplacé par Sb et décroît dans le cas contraire.

La densité optique de Sb 2877 croît lorsque Sn est remplacé par Pb et décroît dans le cas contraire.

L'effet le plus marqué est celui de l'affaiblissement de Pb 2873 lorsqu'on substitue Sn à Sb.

Nous retrouvons l'affaiblissement de la raie de Sb par la présence de Sn et l'exaltation de la raie de Sn par la présence de Sb, signalés par BRECKPOT (103). BRODE et TIMMA (104) indiquent un affaiblissement de la raie de Pb

par la présence de Sn, ce qui correspond à nos résultats.

Mais il faut noter que les auteurs précédents utilisent l'arc électrique comme source et ne considèrent que des traces ou concentrations très faibles (0,1 à 3 %) des éléments étudiés dans un constituant majeur.

Il semble que nous puissions classer les trois éléments de la façon suivante : Sn - Pb - Sb, chacun d'eux exaltant les raies de celui ou de ceux qui le suivent. Or si nous considérons les potentiels d'ionisation et si nous les classons par ordre croissant, nous avons :

Sn 7,30	V	Pb 7,38	V	Sb 8,35	V.
---------	---	---------	---	---------	----

c'est-à-dire le classement précédent.

La présence d'un troisième élément favorise l'émission des raies d'éléments à potentiel d'ionisation plus bas et diminue l'émission spectrale d'éléments à potentiels d'ionisation plus élevé. Cet effet est connu lorsqu'il s'agit de traces dans une matrice (105). Il y a pourtant de nombreuses exceptions, et de nombreux autres facteurs semblent intervenir (106).

D'autre part, si nous considérons les énergies d'excitation des raies, donc pratiquement l'énergie correspondant au terme élevé nous avons :

Sn 3009 ; 4,32	eV	-	Pb 2873 ; 5,60	eV	-	Sb 2877	5,36	eV.
----------------	----	---	----------------	----	---	---------	------	-----

Le potentiel d'excitation beaucoup plus bas de Sn 3009 contribue peut-être à expliquer, l'affaiblissement de Pb 2873 et Sb 2877 par Sn. Il faudrait, pour voir le rôle joué par les potentiels d'excitation des raies, étudier les variations des densités optiques de raies d'un même élément, de niveaux très différents.

Il ne semble pas que les points de fusion et de vaporisation doivent être pris en considération.

Notre étincelle de très faible énergie, chauffe très peu les électrodes et nous n'avons pas constaté de phénomènes de fusion à la surface des électrodes.

Dans l'étincelle, où il y a ionisation d'un grand nombre d'atomes, il semble bien qu'un rôle primordial soit joué par les potentiels d'ionisation des éléments.

Il ressort de cette étude d'alliages ternaires que la présence d'un troisième élément, rend inutilisables les courbes d'étalonnage tracées pour les alliages binaires et nécessite l'établissement de nouvelles courbes expérimentales.

Deux d'entre elles suffisent à déterminer la proportion des trois éléments contenus dans un alliage.

CHAPITRE V

MÉLANGES TERNAIRES D'OXYDES :



Les mélanges sont réalisés dans les mêmes conditions que les mélanges binaires et les conditions expérimentales restent les mêmes. Les produits utilisés sont des produits : MERCK pour SnO_2 et Sb_2O_3 ; RP pour PbO .

Les raies utilisables sont :

	2839,99		2833,07		Sb 2877,92
Sn	2863,324	Pb	2873,29		
	3009,136				

A - DETERMINATION DU FACTEUR ANALYTIQUE ΔS .

Les résultats donnés sont les moyennes de cinq déterminations.

De même que pour les alliages ternaires, les courbes $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}} \right)$ ne peuvent servir à déterminer N_{Sn} , N_{Sb} que si les valeurs trouvées pour ΔS relatif à deux des éléments sont indépendantes de la proportion du troisième élément qui entre dans les mélanges.

Tableau 25

Mélanges ternaires $\text{SnO}_2 - \text{PbO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$

Mélanges ternaires Concentrations en atomes	$\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$	$\text{Log } \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$	$\Delta S \frac{3009}{2873}$	$\Delta S \frac{2863}{2873}$
5 % Sn - 85 % Pb - 10 % Sb	$\frac{5}{85}$	- 1,23	- 0,11	- 0,10
5 % Sn - 80 % Pb - 15 % Sb	$\frac{1}{16}$	- 1,204	- 0,07	- 0,065
8,33 % Sn - 75 % Pb - 16,66 % Sb	$\frac{1}{9}$	- 0,954	- 0,07	+ 0,035
10 % Sn - 70 % Pb - 20 % Sb	$\frac{1}{7}$	- 0,845	+ 0,16	+ 0,105
10 % Sn - 30 % Pb - 60 % Sb	$\frac{1}{3}$	- 0,477	+ 0,445	+ 0,415
5 % Sn - 10 % Pb - 85 % Sb	$\frac{1}{2}$	- 0,301	+ 0,50	+ 0,495
14,28 % Sn - 28,57 % Pb - 57,14 % Sb	-	- 0,301	+ 0,51	+ 0,48
20 % Sn - 40 % Pb - 40 % Sb	-	- 0,301	+ 0,54	+ 0,495
30 % Sn - 60 % Pb - 10 % Sb	-	- 0,301	+ 0,53	+ 0,455
40 % Sn - 40 % Pb - 20 % Sb	1	0	+ 0,74	+ 0,63
40 % Sn - 20 % Pb - 40 % Sb	2	+ 0,301	+ 0,96	+ 0,92
30 % Sn - 10 % Pb - 60 % Sb	3	+ 0,477	+ 1,05	+ 0,99
53,84 % Sn - 15,38 % Pb - 30,70 % Sb	$\frac{53,82}{15,38}$	+ 0,544	+ 1,055	+ 1,02
70 % Sn - 10 % Pb - 20 % Sb	7	+ 0,845	+ 1,275	+ 1,225
75 % Sn - 10 % Pb - 15 % Sb	$\frac{15}{2}$	+ 0,875	+ 1,315	+ 1,245

Tableau 26

Mélanges ternaires Concentrations en atomes	$\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$	$\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$	$\Delta S \frac{Sb \ 2877}{Pb \ 2873}$
10 % Sb - 85 % Pb - 5 % Sn	$\frac{10}{85}$	- 0,929	- 0,19
10 % Sb - 60 % Pb - 30 % Sn	$\frac{1}{6}$	- 0,778	- 0,11
15 % Sb - 80 % Pb - 5 % Sn	$\frac{15}{80}$	- 0,725	- 0,055
16,66 % Sb - 75 % Pb - 8,33 % Sn	$\frac{16,66}{75}$	- 0,653	- 0,02
20 % Sb - 70 % Pb - 10 % Sn	$\frac{2}{7}$	- 0,544	- 0,075
20 % Sb - 40 % Pb - 40 % Sn	$\frac{1}{2}$	- 0,31	- 0,25
40 % Sb - 40 % Pb - 20 % Sn	1	- 0	+ 0,505
15 % Sb - 10 % Pb - 75 % Sn	$\frac{3}{2}$	+ 0,176	+ 0,61
20 % Sb - 10 % Pb - 70 % Sn	2	+ 0,301	+ 0,73
30,76 % Sb - 15,38 % Pb - 53,84 % Sn	-	"	+ 0,71
40 % Sb - 20 % Pb - 40 % Sn	-	"	+ 0,75
57,14 % Sb - 28,57 % Pb - 14,28 % Sn	-	"	+ 0,735
60 % Sb - 30 % Pb - 10 % Sn	-	"	+ 0,72
60 % Sb - 10 % Pb - 30 % Sn	6	+ 0,778	+ 1,04
85 % Sb - 10 % Pb - 5 % Sn	$\frac{85}{10}$	+ 0,929	+ 1,135

Tableau 27

Mélanges ternaires Concentrations en atomes			$\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}}$	$\text{Log } \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sb}}}$	$\Delta S \frac{\text{Sn}3009}{\text{Sb}2877}$	$\Delta S \frac{\text{Sn}2863}{\text{Sb}2877}$
5 % Sn -	85 % Sb -	10 % Pb	$\frac{5}{85}$	- 1,230	- 0,605	- 0,600
10 % Sn -	60 % Sb -	30 % Pb	$\frac{1}{6}$	- 0,778	- 0,275	- 0,310
14,28 % Sn -	57,14 % Sb -	28,57 % Pb	$\frac{1}{4}$	- 0,602	- 0,22	- 0,265
5 % Sn -	15 % Sb -	80 % Pb	$\frac{1}{3}$	- 0,477	- 0,125	- 0,10
5 % Sn -	10 % Sb -	85 % Pb	$\frac{1}{2}$	- 0,301	+ 0,07	+ 0,07
8,33 % Sn -	16,66 % Sb -	75 % Pb	-	- 0,301	+ 0,08	+ 0,04
10 % Sn -	20 % Sb -	70 % Pb	-	- 0,301	+ 0,08	+ 0,08
20 % Sn -	40 % Sb -	40 % Pb	-	- 0,301	+ 0,055	- 0,01
25 % Sn -	50 % Sb -	25 % Pb	-	- 0,301	+ 0,01	- 0,02
30 % Sn -	60 % Sb -	10 % Pb	-	- 0,301	+ 0,01	- 0,04
40 % Sn -	40 % Sb -	20 % Pb	1	0	+ 0,22	+ 0,14
53,84 % Sn -	15,38 % Sb -	30,76 % Pb	$\frac{53,84}{15,38}$	+ 0,243	+ 0,38	+ 0,325
40 % Sn -	20 % Sb -	40 % Pb	2	+ 0,301	+ 0,48	+ 0,38
30 % Sn -	10 % Sb -	60 % Pb	3	+ 0,477	+ 0,63	+ 0,65
70 % Sn -	20 % Sb -	10 % Pb	$\frac{7}{2}$	+ 0,544	+ 0,545	+ 0,46
75 % Sn -	10 % Sb -	15 % Pb	$\frac{15}{2}$	+ 0,699	+ 0,735	+ 0,655

En consultant les tableaux (25, 26, 27) nous constatons que lorsque le rapport $\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$ reste égal à 1/2, la concentration de Sb variant de 10 à 85 %.

$\frac{S_{Sn}}{S_{Pb}}$ reste constant (les faibles variations de ΔS notées restent dans l'intervalle des variations dues à la méthode). De même $\Delta S \frac{S_{Sb}}{P_{b}}$ reste constant lorsque $\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$ a une valeur constante tandis que N_{Sn} varie. Les courbes $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$ (figure 13) et : $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} \right)$ (figure 14) permettront de calculer N_{Sn} , N_{Pb} ; N_{Sb} .

Mais $\Delta S \frac{S_{Sn}}{S_{Sb}}$ ne reste pas constant lorsque $\frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} = k$ et N_{Pb} varie ; La valeur ΔS dépend de la concentration en Pb.

N_{Pb}	10 %	25 %	40 %	70 %	75 %	85 %
$\Delta S \frac{S_{Sn} 2863}{P_{b} 2877}$	- 0,04	- 0,02	- 0,01	+ 0,03	+ 0,04	+ 0,07
$\frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} = 1/2$						
$\Delta S \frac{S_{Sn} 3009}{P_{b} 2877}$	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,05	+ 0,08	+ 0,08	+ 0,07

Les variations de ΔS , comparées aux variations expérimentales sont significatives. Nous ne pouvons donc pas tracer la courbe $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sn}}{N_{Sb}} \right)$.

Nous retrouvons donc des résultats analogues aux résultats trouvés pour les alliages, les variations se font dans le même sens et deviennent particulièrement importantes au-delà de 70 % de Pb.

B - ETUDE DE LA PRECISION DES RESULTATS.

Nous avons enregistré 24 spectres du mélange 20 % Sn, 40 % Sb (en atomes) dans les mêmes conditions et après nous être assurés que nous étions dans une répartition de Gauss, nous avons calculé l'écart quadratique et les limites entre lesquelles varient les rapports des nombres d'atomes.

Tableau 28

Couples	$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (\Delta S - \Delta S_m)^2}{n - 1}}$	$\frac{N_A}{N_B}$
$\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Pb } 2833}$	$\pm 0,026$	$0,455 < \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}} < 0,547$
$\frac{\text{Sn } 2863}{\text{Pb } 2873}$	$\pm 0,031$	
$\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Pb } 2873}$	$\pm 0,039$	
$\frac{\text{Sb } 2877}{\text{Pb } 2873}$	$\pm 0,028$	$0,914 < \frac{N_{\text{Sb}}}{N_{\text{Pb}}} < 1,091$
$\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Sb } 2877}$	$\pm 0,023$	

Dans le cas des poudres, le couple $\frac{\text{Sn } 2839}{\text{Pb } 2833}$ donne une meilleure reproductibilité que $\frac{\text{Sn } 2863}{\text{Pb } 2873}$ ou $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Pb } 2873}$.

Pour le mélange 20 % Sn - 40 % Pb - 40 % Sb (en atomes)

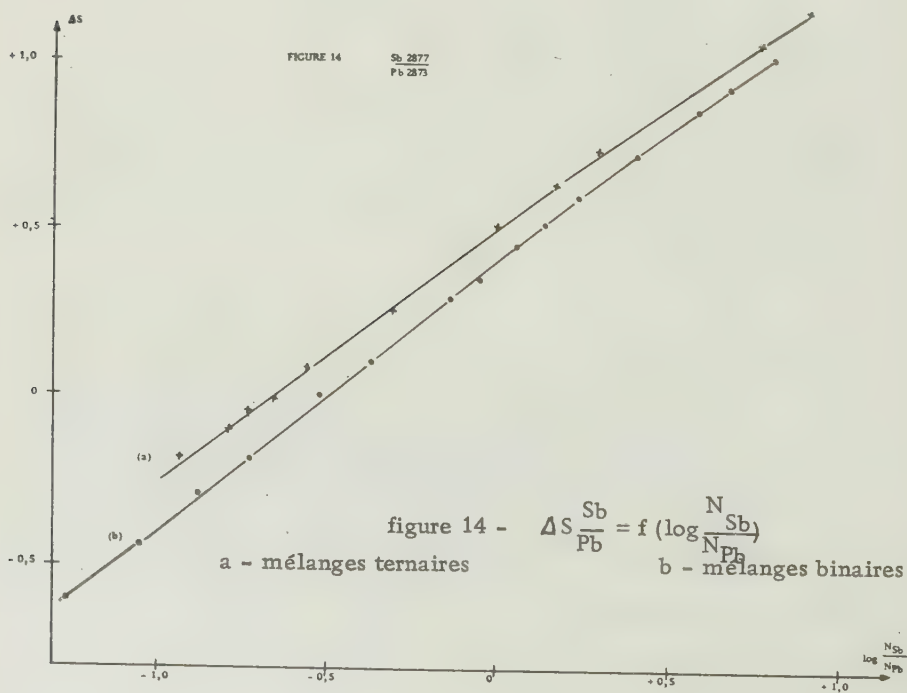
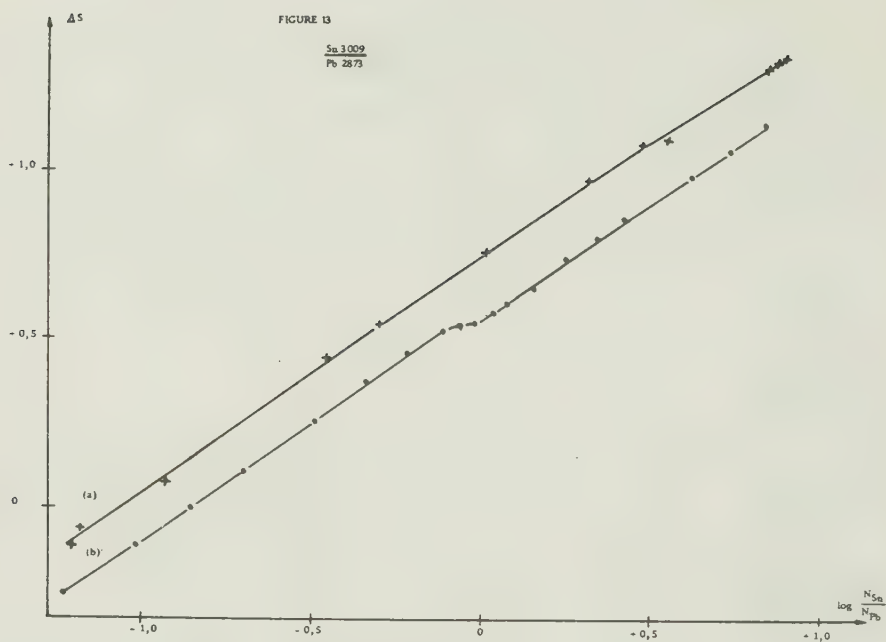
- l'erreur maximum sur Sn est 11 %
- l'erreur maximum sur Pb est 5 %
- l'erreur maximum sur Sb est 7 %

La précision est donc faible et l'erreur est plus grande que dans le cas des alliages ternaires.

C - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ANTIMOINE SUR

$S \frac{\text{Sn}}{\text{Pb}}$ ET DE LA PRESENCE D'ETAIN SUR $\Delta S \frac{\text{Sb}}{\text{Pb}}$;

Nous avons tracé sur le même graphique les deux courbes $\Delta S = f(\log \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}})$ relatives aux mélanges binaires et aux mélanges ternaires.



Les deux courbes $\Delta S = f\left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}\right)$ sont pratiquement parallèles.

Pour une même valeur de $\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$ la valeur de ΔS est plus grande pour le mélange ternaire (ΔS_3) que pour le mélange (ΔS_2). Pour -

$$-1,3 < \log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} < -0,15 \quad \Delta S_3 - \Delta S_2 = +0,14$$

$$0 < \log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} < 0,30 \quad \Delta S_3 - \Delta S_2 = +0,23$$

$$0,45 < \log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} < 0,90 \quad \Delta S_3 - \Delta S_2 = +0,20$$

Tout se passe comme si la présence de Sb, exaltait la raie de Sn ou diminuait celle de Pb.

Les deux courbes $\Delta S = f\left(\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}\right)$ pour les mélanges binaires et ternaires sont pratiquement des droites pour $\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}} < 0,40$. Les pentes des parties rectilignes sont très peu différentes (0,78 pour les mélanges binaires, 0,74 pour les mélanges ternaires). Pour une même valeur de $\log \frac{N_{Sb}}{N_{Pb}}$ la valeur de ΔS est plus grande pour le mélange ternaire que pour le mélange binaire.

Comme dans le cas des alliages, nous avons mesuré, les densités optiques de la raie d'un élément dont la proportion dans le mélange reste constante, tandis que les proportions des deux autres éléments varient (tableau 29). Nous ne donnons que les mesures relatives à des séries de clichés prises dans un intervalle de temps très court durant lequel nous pouvons considérer que les conditions de température, d'hygrométrie de l'atmosphère sont constantes et où nous essayons de maintenir identiques à elles-mêmes les conditions expérimentales. Malgré les précautions prises, dans le cas des poudres la densité optique se révèle peu constante. Le phénomène d'éjection des poudres est un phénomène erratique. Nous avons multiplié les mesures, et nous pouvons espérer obtenir un effet de moyenne, malgré cela, les conclusions tirées gardent une certaine incertitude.

La densité optique de Sn 3009 croît lorsqu'on remplace Sb par Pb elle décroît dans le cas contraire.

La densité de Pb 2873 reste pratiquement constante lorsqu'on substitue Sb à Sn.

Tableau 29
Mélanges d'Oxydes SnO_2 - PbO - Sb_2O_3

Densité optique

Nbre d'atomes pour 100			d_{Sn} 3009	Nbre d'atomes pour 100			d_{Pb} 2873	Nbre d'atomes pour 100			d_{Sb} 2877
Sn	Pb	Sb		Pb	Sb	Sn		Sb	Sn	Pb	
5	0	95	0,46		0	90	0,31		0	90	0,84
	10	85	0,65		15	75	0,28	10	30	60	0,70
	95	0	0,76	10	20	70	0,30		90	0	0,54
					60	30	0,30				
					85	5	0,30				
					90	0	0,29				
10	0	90	0,58		0	60	0,57		10	70	1,04
	90	0	1,10	40	60	0	0,60	20	70	10	0,93
									80	0	0,77
30	0	70	0,90		0	48	0,69		0	60	0,94
	70	0	0,98	52	48	0	0,71	40	60	0	0,75
40	0	60	0,95		0	30	0,61		0	40	0,95
	60	0	1	70	30	0	0,61	60	40	0	0,85
70	0	30	1,01		0	15	0,81		0	15	1
	30	0	1,06	85	15	0	0,78	85	15	0	0,88
80	0	20	1,10								
	20	0	1,17								

La densité de Sb 2877 croît lorsque Sn est remplacé par Pb..

Comme pour les alliages ternaires, nous trouvons l'affaiblissement de la raie de Sb par substitution de Sn à Pb, mais il y a une différence essentielle .

Tandis que pour les alliages l'effet le plus important est l'affaiblissement de la raie de Pb par substitution de Sn à Sb, ici une telle substitution a un effet presque nul sur la raie de Pb, ce qui amène à penser que Sn et Sb ont une influence identique sur l'émission de la raie de Pb (affaiblissement). D'autre part dans les alliages la densité optique de Sn croît lorsqu'on remplace Pb par Sb, ici c'est le contraire.

Il semble donc que nous puissions classer les éléments de la façon suivante : Sn - Sb - Pb chacun d'eux exaltant les raies de celui ou de ceux qui le précèdent et diminuant celles de celui, ou de ceux qui le suivent. L'explication des influences réciproques, basée sur la considération des potentiels d'ionisation Sn 7,30 V ; Pb 7,32 V ; Sb 8,35 V n'est donc pas entièrement valable ici où les éléments paraissent plutôt s'ordonner suivant les potentiels d'excitation des raies : Sn 3 009, 4,32 V ; Sb 2877, 5,36 V ; Pb 2873, 5,63 V.

En tout cas, l'effet du troisième élément est marqué davantage dans le cas des poudres que dans celui des alliages, contrairement à ce qui se passe dans les cas cités par MILBOURN et HARTLEY (94), mais il ne faut pas oublier que nous avons travaillé sur des teneurs élevées.

La comparaison est difficile entre le cas des alliages et celui des oxydes. Le circuit électrique est différent dans les deux cas, dans le deuxième, on se rapproche d'une décharge à caractère d'arc, par l'utilisation d'une self et dans le premier cas, une partie de l'énergie électrique est utilisée pour détruire le réseau cristallin et en arracher les atomes.

---S---S---

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DES OXYDES MÉTALLIQUES SUR LE RAPPORT DES INTENSITÉS DES RAIES DE DEUX ÉLÉMENTS EN ETINCELLE

La difficulté souvent signalée de l'analyse quantitative de constituants à l'état de poudres, provient surtout du fait que les états chimiques et physiques des divers constituants ne sont guère constants (107-108-109) et le problème des étalons devient particulièrement difficile à résoudre.

Un problème de cet ordre s'est posé avec SnO_2 :

1° - Nous avons préparé SnO_2 à partir du métal pur Sn Merck par attaque nitrique et calcination du produit à 700° , et nous avons réalisé des mélanges $\text{SnO}_2 + \text{PbO}$ (RP) (3 à 80 % Sn) (Mélanges I).

2° - Nous avons utilisé SnO_2 Merck et PbO (RP) et préparé des mélanges analogues (Mélanges II).

3° - Nous avons préparé des mélanges d'oxydes $\text{SnO}_2 - \text{PbO}$ en partant d'alliages titrés Sn + Pb (comme l'ont indiqué différents auteurs (110-111). Nous avons opéré par attaque nitrique ($\text{NO}_3 \text{ H d} = 1,33$) de l'alliage finement limé et et nous avons évaporé à sec, puis calciné le produit obtenu afin de transformer les nitrates en oxydes (SnO_2 et PbO). La décomposition des produits a été suivie par thermogravimétrie. La température de calcination doit être de l'ordre de 600° . Au-dessus de 700° PbO commence à se volatiliser. La poudre obtenue est tamisée au tamis 18 (AFNOR) (Mélanges III).

A - VARIATION DE LA VALEUR DU FACTEUR ANALYTIQUE ΔS

Avec les mélanges obtenus, nous avons déterminé $\Delta S_{\frac{Sn\ 3\ 009}{Pb\ 28\ 73}}$ et tracé les trois courbes $\Delta S = f \log \left(\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$ correspondant aux mélanges I - II - III.

La courbes $\Delta S_1 = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$ (Mélanges I)

et la courbe $\Delta S_3 = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$ (Mélanges III)

coïncident.

La courbe $\Delta S_2 = f \left(\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}} \right)$ (Mélanges II) se déduit des courbes précédentes par une translation suivant l'axe des ΔS égale à + 0,40.

C'est à dire que : pour une valeur donné de $\frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$ on a :

$$\Delta S_1 = \Delta S_3 \qquad \Delta S_2 = \Delta S_1 + 0,40$$

Par exemple

Tableau 30

$\log \frac{N_{Sn}}{N_{Pb}}$	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	$\Delta S_2 - \Delta S_3$
+ 0,24	+ 0,36	+ 0,74	+ 0,34	+ 0,38
+ 0,61	+ 0,50	+ 0,92	+ 0,51	+ 0,42

La différence constatée entre ΔS_1 et ΔS_2 ne peut provenir que de SnO_2 puisque dans les deux cas PbO est le même (PbO-RP). D'autre part, la similitude de ΔS_1 et ΔS_3 s'explique peut-être par le fait que dans les deux cas, les oxydes d'étain ont été obtenus à partir d'une attaque nitrique.

Si la différence entre ΔS_1 et ΔS_2 est due à un état physique différent de SnO_2 dans les deux cas, l'utilisation de l'arc continu à fort ampérage doit réduire ou supprimer cette différence car dans ce cas les éléments sont fondus et volatilisés. (107-109).

Nous avons donc fait des essais en utilisant l'arc continu 220 V 9 A et en introduisant dans l'électrode creuse qui sert d'anode successivement les mélanges suivants :

- graphite + Mélange I
- graphite + Mélange II
- graphite + Mélange III

Proportion en poids : 50 % graphite - 50 % Mélange $\text{SnO}_2 + \text{PbO}$. Pour un rapport donné $\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$ nous avons obtenu $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3$ aux erreurs expérimentales près.

Par exemple avec le mélange 70 % Sn - 70 % Pb en poids nous avons :

Tableau 3 1

$\text{Log } \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3
+ 0,61	+ 0,40	+ 0,41	+ 0,41

Cette identité des résultats paraît bien indiquer que dans les trois cas, les espèces chimiques sont les mêmes, mais dans l'étincelle les produits ne sont pas fondus et l'état physique doit jouer un grand rôle.

B - OBSERVATIONS SUR L'ETAT PHYSIQUE DES OXYDES.

Afin d'essayer de saisir la cause des résultats différents dans l'étincelle, nous avons fait une série d'observations.

I - Examen au microscope

L'examen au microscope ($G = 240$) a montré que dans le cas de SnO_2 Merck, les grains élémentaires n'ont qu'une tendance très faible à s'associer en amas. SnO_2 fabriqué en Laboratoire forme des amas plus nombreux et plus gros, d'ailleurs, il colle davantage à la lame de verre que SnO_2 Merck.

II - Densité apparente

Nous avons mesuré grossièrement la densité apparente des deux espèces de SnO_2 , en remplissant exactement de la même manière jusqu'à un index un petit tube en verre, successivement avec les deux espèces de SnO_2 et avec de l'eau.

- densité apparente SnO_2 Merck 0,45
- densité apparente SnO_2 fabriqué en laboratoire 1,02

le premier est donc beaucoup plus léger que le deuxième.

III - Vitesse d'éjection dans l'étincelle.

Nous avons remarqué que dans le cas de mélanges avec SnO_2

Merck, le creuset se vide beaucoup plus rapidement que dans le cas des mélanges avec SnO_2 fabriqué au laboratoire. Pour un mélange à 50 % Sn - 50 % Pb, si nous faisons une étude des densités optiques pendant une pose de 2 minutes, fractionnée en poses de 15 secondes à l'aide de la plaque mobile, nous constatons au cours du temps une chute beaucoup plus rapide de la densité optique de Sn 3009 dans le cas de SnO_2 Merck que dans le cas de SnO_2 fabriqué au Laboratoire.

La raie du plomb subit une évolution, au cours de l'étincelage, sensiblement parallèle à celle de Sn. D'ailleurs une analyse de la substance qui reste dans le creuset après deux minutes d'étincelage ne révèle pas d'enrichissement en l'un ou l'autre des constituants.

IV - Mesure des densités optiques obtenues avec des oxydes d'origines différentes.

Nous avons comparé les densités optiques (pose 2 Min.) de Pb 2873 et Sn 3009) pour les mélanges de même concentration en Sn et Pb, faits d'une part avec PbO (RP) et SnO_2 fabriqué au Laboratoire et d'autre part avec PbO (RP) et SnO_2 Merck. Les clichés utilisés ont été pris sur les mêmes plaques ou sur plaques d'un même lot développées dans les mêmes conditions, les chiffres donnés sont les moyennes de cinq déterminations. (tableau 32).

Tableau 32
Densité Optique

Mélanges	Mélanges I		Mélanges II		Variation de densité	
	PbO(RP)	SnO_2 (fab. au lab.)	PbO (RP)	SnO_2 Merck	Δ d Pb 2873	Δ d Sn 3009
	Pb 2873.	Sn 3009	Pb 2873	Sn 3009		
20 % Sn - 80 % Pb	0,95	0,87	0,63	0,93	- 0,32	+ 0,06
30 % Sn - 70 % Pb	0,83	0,86	0,55	0,95	- 0,28	+ 0,09
45 % Sn - 55 % Pb	0,78	0,96	0,60	1,10	- 0,18	+ 0,14
50 % Sn - 50 % Pb	0,73	1,06	0,53	1,08	- 0,20	+ 0,02
55 % Sn - 45 % Pb	0,69	0,97	0,52	1,06	- 0,17	+ 0,09
70 % Sn - 30 % Pb	0,66	1,11	0,49	1,17	- 0,18	+ 0,06
80 % Sn - 20 % Pb	0,65	1,14	0,40	1,26	- 0,25	+ 0,12

Dans le cas des mélanges avec SnO_2 Merck, il y a augmentation de la densité de Sn 3009 mais surtout diminution de la densité de Pb 2873.

V - Etude de la structure des oxydes aux rayons X

Afin de déceler les différences de structure physique - si elles existent - des études des différents constituants ont été faites aux rayons X.

Les trois oxydes d'étain utilisés :

- SnO_2 Merck
- SnO_2 fabriqué au laboratoire
- SnO_2 obtenu à partir des alliages Sn -Pb

sont identiques. Tous ces oxydes sont de la cassitérite :

- (SnO_2 tétragonal) - Les raies observées sont :

-(h k l) 110	d = 3,351	a = 4,738) d'après Swanson
101	d = 2,644	c = 3,188) and Tatge 1953.
200	d = 2,369	

PbO (RP) utilisé est un mélange d'oxyde rouge et d'oxyde jaune. PbO rouge tétragonal est répertorié par les raies :

(h k l) 101	d = 3,115	a = 3,9759
110	2,809	c = 5,023
002	2,510	
112	1,872	
211	1,675	

PbO obtenu à partir d'alliages est PbO jaune, ce qui paraît normal à cause du refroidissement rapide de la préparation dû au fait que l'on opère sur de petites quantités.

Les seuls oxydes obtenus à partir d'alliages sont uniquement SnO_2 et PbO .

Les produits initiaux étant ainsi déterminés, au point de vue structural, une étude aux rayons X a été faite des produits restant sur les électrodes après passage de l'étincelle ou de l'arc.

Dans le cas de l'étincelle, les mélanges transportés sur l'électrode supérieure par passage de l'étincelle et les mélanges restant dans le creuset contiennent uniquement les produits initiaux sans modification.

Dans le cas de l'arc, la masse qui reste dans le creuset après passage de l'arc contient :

SnO_2 tétragonal

$\text{Sn}\beta$ tétragonal (hk1) 200	d = 2,915	a = 5,831
101	2,793	c = 3,182
220	2,062	
211	1,017	

PbO jaune

Pb cubique (hk1)	111	d = 2,855	a = 4,9506
	200	2,475	
	220	1,750	

PbO rouge a disparu.

Il reste beaucoup de SnO_2 et il y a très peu de Sn. La plus grande partie de PbO a disparu et les raies de Pb sont intenses. Dans l'arc, il y a eu réduction partielle de SnO_2 et de PbO par le graphite du mélange et des électrodes.

Cet examen confirme que dans le cas de l'étincelle et tout particulièrement dans notre cas où l'énergie mise en jeu est relativement faible, les phénomènes de fusion, volatilisation, réduction sont faibles ou inexistants. C'est un véritable jet de la substance qui se produit sous l'effet du champ électrique et il y a choc des particules.

Mais cette étude, mettant en évidence les structures cristallines identiques des différents oxydes SnO_2 utilisés, ne permet pas une explication des différences de ΔS .

---ooOoo---

Peut-être faut-il chercher les causes des résultats différents dans les différences de densité signalées précédemment et dans le fait que SnO_2 Merck est moins "collant" que SnO_2 fabriqué par attaque nitrique de Sn. Tout se passe comme si pour l'oxyde Merck les chocs entre molécules étaient plus nombreux et amenaient une exaltation des raies de Sn.

CHAPITRE VII

UTILISATION DE L'ARC CONTINU POUR LE DOSAGE DES ALLIAGES ETAIN-PLOMB A L'ÉTAT D'OXYDES

Puisque le mode de préparation des oxydes a une influence sur les intensités relatives des raies de deux éléments Sn et Pb, lorsqu'on emploie comme source l'étincelle et n'en a pas lorsqu'on utilise l'arc continu à fort ampérage

il nous a paru intéressant, d'établir une courbe d'étalonnage avec la méthode de l'arc et de comparer les résultats obtenus avec les résultats donnés par la technique de l'étincelle dans le cas des alliages et des oxydes correspondants.

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les points ont été déterminés en partant des oxydes obtenus à partir des alliages, mais si l'on se sert d'oxydes synthétiques les points viennent se confondre avec les précédents. L'arc est un arc continu 220 V-9 ampères. Les conditions expérimentales sont les suivantes : fente du spectrographe 70 μ ; Electrodes en graphite : 10 mm de diamètre ; électrode supérieure (cathode) terminée par un cône d'angle 90° ; électrode inférieure (anode) : creuset de 2,5 mm de diamètre et 5 mm de profondeur ; distance inter-électrodes 2,7 mm. Pose 15 secondes ; plaques uniform Gamma Kodak.

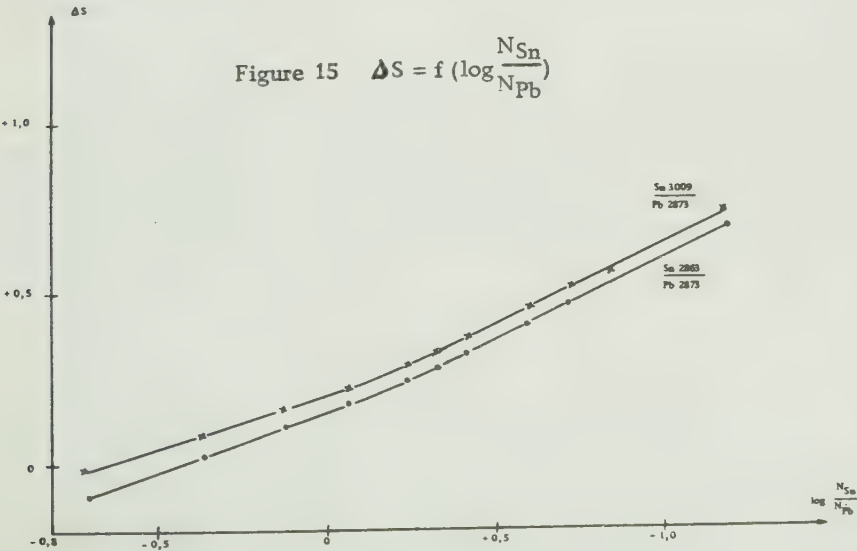
L'échantillon est pulvérisé, passé au tamis 18 (AFNOR) et mélangé avec un poids égal de graphite pur durant 15 minutes. Cette introduction de graphite a pour but de rendre le mélange conducteur et d'éviter le phénomène de caléfaction : formation d'un globule fondu de la substance, dans l'électrode creuse. Ce globule se vaporise lentement à une température généralement très inférieure à celle de l'arc et cette température est fonction de la composition de l'échantillon et non de l'intensité du courant d'excitation. Il s'ensuit que les raies d'un métal à oxyde peu volatil sont très affaiblies par rapport à celles d'un métal

volatil(112-113). Le graphite, d'une part, favorise l'échauffement de la substance, d'autre part étant infusible il empêche la formation du globule et par suite rend l'excitation plus régulière.

Cette addition de graphite a été utilisée, en particulier pour des alliages Sn-Pb sous forme d'oxydes par JAYCOX et RUEHLE (110-111).

B - RESULTATS.

Titre en poids de Sn pour 100 g Sn + Pb	Titre en atomes de Sn pour 100 atomes Sn + Pb	$\text{Log} \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Pb}}}$	$\Delta S \frac{\text{Sn } 2863}{\text{Pb } 2873}$	$\Delta S \frac{\text{Sn } 3009}{\text{Pb } 2873}$
10	16,23	- 0,713	- 0,090	- 0,020
20	30,36	- 0,360	+ 0,030	+ 0,080
30	42,77	- 0,126	+ 0,115	+ 0,160
40	53,75	+ 0,065	+ 0,180	+ 0,210
50	63,55	+ 0,241	+ 0,245	+ 0,285
55	68,06	+ 0,329	+ 0,295	+ 0,325
60	72,34	+ 0,417	+ 0,325	+ 0,360
70	80,27	+ 0,609	+ 0,400	+ 0,440
75	83,96	+ 0,720	+ 0,470	+ 0,510
80	87,46	+ 0,844	+ 0,510	+ 0,550
90	94,01	+ 1,196	+ 0,700	+ 0,740



C - PRECISION DES RESULTATS.

24 spectres de l'échantillon 50 % Sn - 50 % Pb (en poids) réduit à l'état d'oxydes ont été enregistrés.

Tableau 34

$\frac{\text{Sn } 2863}{\text{Pb } 2873}$	ΔS moyen	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta S - \Delta S_m)^2}{n-1}}$	Nbre atomes	Ecart pour 100 sur le nbre atomes de Sn.	Ecart pour 100 sur le poids de Sn.
	0,245	$\pm 0,0114$	$63,55 \pm 1,10$	$\pm 1,75 \%$	$\pm 2,5 \%$

Avec le couple $\frac{\text{Sn } 3009}{\text{Pb } 2873}$ l'écart type σ est un peu plus grand ($\sigma = 0,0192$).

JAYCOX (114) indique que la précision normale obtenue avec la technique des poudres et l'arc continu ou alternatif est de $\pm 4 \%$ à $\pm 15 \%$.

La précision obtenue est de l'ordre de celle qui est donnée par la méthode de l'étincelle sur alliages, mais elle est un peu meilleure que celle donnée par étincelle sur poudres. Une condition défavorable est la pente très faible de la courbe d'étalonnage. Les courbes correspondants aux deux couples de raies sont parallèles et présentent un point d'inflexion pour $55 < N_{\text{Sn}} < 60$. Il serait intéressant de voir si l'on peut améliorer la précision en introduisant dans le mélange un étalon interne, par exemple du nickel en proportion constante. Les raies de Sn et Pb ne seraient plus comparées entre elles, mais comparées à une raie du nickel prise comme étalon.

---ooOoo---

CONCLUSIONS

L'étude des spectres d'étincelle d'alliages binaires et ternaires de plomb, étain, antimoine dans des domaines de concentration très étendus de ces divers éléments (concentration en poids de l'ordre de 5 % à 95 %) permet de préciser à la fois les possibilités et les limites d'application de la méthode spectrographique dans de tels domaines.

C'est dans le cas des alliages binaires (Sn-Pb) (Pb-Sb) (Sb-Sn) que la précision est la meilleure (de l'ordre de 2 %) pour des concentrations élevées en chacun des deux éléments. Pour les alliages ternaires, on ne peut se servir des courbes d'étalonnage établies pour les alliages binaires. La présence d'un troisième élément modifie le rapport des densités optiques des raies des deux autres éléments. Il faut établir de nouvelles courbes avec des étalons ternaires. La perturbation introduite par le troisième élément est variable suivant les proportions des éléments en présence, elle semble liée au potentiel d'ionisation de ces éléments et au potentiel d'excitation des raies utilisées. Cette perturbation rend les analyses peu précises pour les alliages ternaires.

Si l'on veut obtenir des résultats reproductibles avec des alliages, une condition est absolument nécessaire : opérer sur des échantillons présentant le même état physique. Or, cette condition, est difficile à réaliser et pose tout le problème des étalons, c'est pour cela que bien souvent on s'oriente vers l'analyse spectrographique des solutions, les alliages étant au préalable transformés en produits solubles.

Pour notre part, nous avons transformé les alliages en oxydes et nous avons analysé quantitativement les mélanges secs ainsi obtenus, en utilisant toujours la technique de l'étincelle. Mais l'éjection de la poudre hors du circuit sous l'influence du champ électrique est un phénomène assez erratique et la précision est encore moins bonne que pour les alliages (de l'ordre de 2,5 % à 5 % pour les mélanges binaires). Elle devient mauvaise pour les mélanges ternaires.

Il ressort des études faites avec des échantillons synthétiques et avec des mélanges obtenus par attaque des alliages que la valeur du facteur analytique ΔS dépend du mode d'obtention des oxydes, lorsqu'on utilise la technique de l'étincelle. La préparation des étalons et des échantillons à analyser prend alors une grande importance.

Un essai d'utilisation de l'arc électrique continu 220 V - 9 A pour le mélange SnO_2 - PbO a donné de meilleurs résultats que l'étincelle au point de vue précision et surtout a montré que le mode d'obtention des oxydes était indifférent, ceci étant dû à la température élevée de l'arc.

Il semble que nous puissions conclure que pour les domaines de concentrations élevées des constituants, l'analyse spectrographique peut rendre des services, lorsque l'on ne désire pas une grande précision, car lorsque la courbe d'étalonnage est établie et lorsque les conditions expérimentales sont bien fixées, cette analyse est très rapide, la répétition des essais est facile, puisqu'il suffit d'enregistrer plusieurs spectres donnés par un échantillon sur une même plaque photographique. Mais si l'on désire une grande précision, il faut savoir reconnaître les limites de la méthode spectrographique pour les concentrations élevées. L'analyse chimique et surtout la méthode de spectroscopie par fluorescence X sont dans ce cas, bien souvent préférables. La deuxième par sa rapidité, sa relative simplicité semble devoir prendre une grande importance dans le domaine des concentrations de 5 à 100 %, la spectrographie optique se réservant surtout le domaine des traces.

---ooOoo---

BIBLIOGRAPHIE

- 1 CONDAMIN J. - Thèse d'université (sciences) Lyon (1954)
- 2 CAMUNAS A. - Thèse de doctorat - Madrid (1945)
- 3 TRICHE H. - Thèse de doctorat - Chap. III - Paris (1937)
- 4 TRICHE H. - C.R. Acad. Sc. Paris 201 1178 (1935)
- 5 TRICHE H. - Bull. Soc. Chim. de France IV 2 1714 (1937)
- 6 TRICHE H. - 12° Congrès du GAMS - Paris (1949)
- 7 TRICHE H. - Coll. Internat. de spectrog. de Strasbourg (1957)
- 8 TRICHE H. - et SALFATI - C.R. Acad. Sc. Paris 238 1654 (1954)
- 9 GIRSHIG - C.R. Acad. Sc. Paris 216 292-294 (1943)
Cahiers de Physique N° 7 49-57 (1943)
- 10 OLDFIELD - Spectrochim. Acta III 354-366 (1948)
- 11 PETIT R. - 19° Congrès du GAMS - Paris 111-133 (1956)
- 12 LOPEZ de AZCONA J. M. et CAMUNAS A. PUIG - 10° Congrès du GAMS
Paris 55-64 (1948)
- 13 LOPEZ de AZCONA J. M. et CAMUNAS A. PUIG - Spectrochim.
Acta III 206-273 (1948)
- 14 LOPEZ de AZCONA J. M. et JIMENO MARTIN LUIS - Spectrochim.
Acta IV 275 (1951)
- 15 CAMUNAS A. et LAGO C. - 19° Congrès du GAMS - Paris 309-355 (1956)
- 16 TREADWELL W. D., AMREIN E et BODMER - Helv. Chim. Acta 35 -
765-770 (1952)
- 17 SMITH D. M. - Spectrochim. Acta III 89-106 (1947)
- 18 ROUIR E. V. - 17° Congrès du GAMS - Paris (131-139 (1954)
- 19 PROUVEAU J. - 7° Congrès du GAMS - Paris 61-63 (1948)
- 20 NACHTRIEB N. H. - Principles and Practice of Spectrochemical
Analysis 208-209 Mc Graw Hill book company
Inc. New-York.
- 21 SCHEIBE G. - LINSTRÖM CF, SCHNETTLER O Z. Ang. Chem. 8
145-151 (1931)
- 22 SCHUBERT H. et CRUZE K. - Z. Phys. Chem. 142-155 (1935)
- 23 SCHLEICHER et CLERMONT - Z. Anal. Chem. 86 191-216, 271-288 (1931)
- 24 BRECKPOT, CREFFIER, PERLINGHI - An. Soc. Sc. Bruxelles -
57 295-305 (1937)
- 25 NAUSESTER H. K. - Applied spectroscopy vol. II N°3 115-119 (1957)
- 26 TWYMAN F. - Metal spectroscopy - Charles GRIFFIN - LONDON - 232
- 27 BARCKER F. G., - J. Iron Steel Inst. 139 240 (1949)
- 28 COHEUR P. - 10° Congrès du GAMS - Paris 37-46 (1948)
- 29 GERBER W. C. - Applied spectroscopy, Vol. 6 N°3 5-13 (1952)
- 30 BERGSTROM N. C. et LUCAS E. H. - Appl. Spect. 13-15 (1953)
- 31 GERLACH W. Z. Anorg Chem. 142 383 (1925)
- 32 HURTER F. et DRIFFIELD V. C. J. Soc. Chem. Ind. 9 455 (1890)

- 33 SCHWARZSCHILD - *Astroph. J.* 11 89 (1900)
- 34 BRECKPOT R. (a) *Spectrochim. Acta I* 137-163 (1939)
Ann. Soc. Sc. Bruxelles -
53 219-247 (1933)
55 160-173 173-194 (1935)
57 129-140 (1937)
Revue des questions scienti. 3 337-369 (1933)
Bull. Soc. Chim. Belge 45 375-378 (1936)
46 619 (1937)
- 35 WEBB J. H. *J. Opt. Soc. AM.* 23 157-169 (1933)
- 36 STROCK L. W. - Proc. Seventh Summer Conf. on Spectroscopy
134 (1940) John Wiley and Sons - New-York.
- 37 AHRENS L. H. - Thesis University of Pretoria (1945)
- 38 PIERCE W. C. et NACHTRIEB N. H. - *Ind and Eng. Chem. Anal. Ed.*
13 N° 11 774-781 (1941)
- 39 WEBB J. H. - *J. Opt. Soc. Am.* 26 347-353 (1936)
- 40 SAWYER R. A. et VINCENT H. B. - *J. Opt. Soc. Am.* 33 247 (1943)
- 41 AMSTEIN E. H. - *J. Soc. Chem. Ind.* 62 51 (1943)
- 42 HOPWOOD V. et GRAGGS J. D. - *J. Opt. Soc. Am.* 37 560-565 (1947)
- 43 THIERS R. E. - *J. Opt. Soc. Am.* 41 273-276 (1951)
- 44 PHELINE J. M. et CASTRO R. - 10° Congrès du GAMS - Paris 109-135 (1948)
- 45 THIERS R. E. - *Spectrochim. Acta IV* - 467-471 (1952)
- 46 AHRENS L. H. - *Spectrochemical Analysis* - 1950 p. 130
Addison, Wesley Press. Inc.
- 47 de BOER - *Z. Elektrochem.* 46 591-594 (1940)
- 48 SCHUBERT H. et CRUZE K. - *Z. Phys. Chem. A. Bd.* 172 143-155 (1935)
- 49 RAICHBAUM D. - *Zavod. Lab.* 8 1101-1105 (1939)
- 50 TOPALOV L. I. - *Zavod. Lab.* 23 549-556 (1957)
- 51 BRODE W. R. - *Chemical Spectroscopy* 64 John Wiley and sons London
- 52 SCHRIBNER B. F. - *J. Res. Nat. Bur. Standards* 28 165-190 (1942)
- 53 SMITH D. M. - *J. Inst. Metal* 46 114-138 (1931)
- 54 SHIRLEY H. T. - OLFIELD A et KITCHEN H. - *J. Iron and Steel*
Inst 166 329-338 (1950)
- 55 CALLON R. W. et BURGNER J. C. - *J. Opt. Soc. Am.* 34 543-550 (1944)
- 56 KAISER H. - *Spectrochim. Acta I* 477-500 (1941)
- 57 R. CASTRO et J. M. PHELINE - *Spectrochim. Acta III* 18-39 (1947)
- 58 WAAL D. M. et NAUDE S. M. - *Spectrochim. Acta III* 127-128 (1948)
- 59 ROZSA J. T. et ZEEB L. D. - *Applied spectroscopy vol. 6 N°4* 14-17 (1952)
- 60 WERNER O. et RUDOLF W. - *Angew. Chem.* 51 899-906 (1938)
- 61 NACHTRIEB N. H. - *Principles and practice of spectrochim.*
Analysis p. 216 Mc Graw Hill - New-York
- 62 BADUM E. et LEILICH K. - *Angew. Chem.* 50 279-282 (1937)
- 63 TWYMAN F. - *Métal spectroscopy* p. 126 - Ch. Griffin London
- 64 CASTRO R. - *Revue de Métallurgie N°2* 54 (1942)
- 65 FILIMONOV L. N. *IZVEST AKAD. Nauk. SSSR. Ser Fiz* 12 402-411 (1948)

- 66β SMITH D.M. - Int. Tin Res and Dev. Council Techn. Pub. A. N° 46
- 67 de VAAL et STRASHEIM - Spectrochim. Acta III 141-158 (1948)
- 68 CANEY F.C. - Ph. D. Thesis M I T (1952)
- 69 TWYMAN F. - Métal spectroscopy 322-326
Ch. Griffin London
- 70 LAURENCE O.E. et DUNNINGTON F.G. Phys. Rev. 35 396 (1930)
- 71 GRAGGS J.D. et MEEK. J.M. - Proc. Roy. Soc. A 186 241-261 (1946)
- 72 LLEWELLYN Jones F. - Brit. J. Apply. Phys. 1 760 (1950)
- 73 CUNDALL C.M. et GRAGGS J.D. - Spectrochim. Acta VII 149-164 (1955)
- 74 FINKELNBURG W. - Phys. Rev. 74 1475 (1948)
- 75 GERLACH W. et SCHWEITZER F. - Foundations and methods of chemical
analysis by the emission spectrum
translation of I Die chemische emission
spektral analyse p. 16 Hilger London
- 76 BLOCH L. et Li KOUANG TAO - C.R. Acad. Sc. Paris 208 1214-1216 (1939)
- 77 HONERJAGER - SOHN, M. et KAISER H. - Spectrochim. Acta II 396 (1944)
- 78 KAISER H. - Spectrochim. Acta III 297-319 (1948)
- 79 BACHER R.R. et GOUDSMITS - Atomic Energy States - 356 (1932)
Mc Graw-Hill book Co. Inc. New-York
and London
- 80 MOORE Ch. - Atomic energy levels vol. III 208-213 (1958)
Nat. Bur. of Standards.
- 81 MOORE Ch. - A multiplet table of Astrophys. Interest. Part I 84 (1945)
Princeton New-Jersey.
- 82 MEGGERS V.F. Bur St. Journ. Res 24 153 (RP 1275) (1940)
- 83 HARRISSON G.R. WAVELENGTH TABLES - John WILEY and Sons - New-York
New-York
- 84 NACHTRIEB N.H. Principles and Practice of spectrochim. Analysis 208
- 85 MEGGERS W.F. and HUMPHREYS - C.J. Bur. St Journ. Res 28 463 (RP 1464)
8 (RP 1464) (1942)
- 86 GUILLET (- Les méthodes d'Etude des alliages métalliques - 74(1933) Dunod
- 87 PASCAL - Traité de chimie minérale - T. XII p. 363
- 88 NEGRESCO Tr. - Thèse - Paris 1927.
- 89 VIGNEAU M. - Bulletin de la Sté chimique de France - 1065 -(1948)
- 90 GIRSCHIG R. - 10° Congrès du GAMS - Paris - 159-171 (1948)
- 91 BOREL E. - DELTHEIL R. HURON R. - Probabilités, erreurs 164-182
- 92 BRECKPOT R. Ann. Soc. Sc. Bruxelles 53 219-147 (1933)
- 93 HASLER M.F. et HARVEY C.E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13 540-544
(1941)
- 94 MILBOURN M. et HARTLEY H.E.R. Spectrochim. Acta III 320-326 (1948)
- 95 VAN DOORSELAER M. KRUSE J. Spectrochim. Acta V 388-396 (1956)
- 96 KLER M.M. et REZOVA M.I. - Méthodes physiques de recherches URSS
1092-1094 (1948)
- 97 HEMMENDINGER H. - J. Opt. Soc. Am. 31 150-156 (1941)
- 98 STROCK L. W. Spectrochim. Acta I 123-130 (1939)
- 99 COWAN R.D. et DICKE G.H. - Rev. of Mod. Phys. 20 418-455 (1948)

- 100 BRUHAT G. - Cours d'Optique - Masson
- 101 MOORE Ch.E; - Atomic Energy levels Vol. II 27-37
- 102 LOPEZ de AZCONA J.M. et L. JIMENO MARTIN -Spectrochim. Acta IV
265-279 (1951)
- 103 BRECKPOT R. CREFFIER - PERLINGHI - Am. Soc. Sc.Bruxelles 57
295-305 (1937)
- 104 BRODE W.R. et TIMINA D.L. - J. opt. Soc. Am. 39 478 (1948)
- 105 GAZZI V. - Proceedings of the sixth Int. Conf. On Spectroscopy
134-139 (1956)
- 106 VAN CALKER J. et WIENECKE R. - Rapport d'étude du Wirtschafts
und Verkehrsministeriums n° 141 Universität de Münster,
- 107 HERMAN P. - Spectrochim. Acta III 389-396 (1948)
- 108 AHRENS I.H. - Spectrochemical Analysis p; 120
Addison-Wesley. Press. In. Cambridge
- 109 GILLIS J. et EECKHOUT J. - Spectrochim. Acta IV (284-301 (1951)
- 110 JAYCOX K. A S T M Committee E - 2 - 107 Oct. 1953
- 111 RUEHLE A.F. et JAYCOX E.K. J.Opt.Soc.Am. 33 109-112 (1943)
- 112 RICARD R.C.R. Acad. Sc. Paris - 233 - 953-954 (1951)
- 113 RICARD R. - Spectrochim. Acta 5 - 417 (1953)
- 114 JAYCOX E.K. - Applied Spectroscopy 6 N°3 17-19 (1952)

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
A - Appareillage	3
B - Préparation des alliages	5
C - Préparation des mélanges d'oxydes	7
D - Principe de la méthode d'étude des spectres	7
CHAPITRE II	
ALLIAGES BINAIRES	
A - Analyse chimique des alliages	14
B - Conditions expérimentales	16
C - Alliages Sn - Pb	21
D - Alliages Sn - Sb	24
E - Alliages Sb - Pb	26
F - Précision des résultats	27
CHAPITRE III	
MELANGES BINAIRES D'OXYDES METALLIQUES	
A - Mode opératoire	29
B - Résultats	33
C - Précision des résultats	36
D - Etude des courbes relatives à SnO_2 - PbO et SnO_2 - Sb_2O_3	36
I - Effet de retard au développement	40
II - Rôle de la self absorption	42
E - Essai d'utilisation d'un étalon interne	50
CHAPITRE IV	
ALLIAGES TERNAIRES : ETAIN, PLOMB, ANTIMOINE	
A - Détermination du facteur analytique ΔS	51
B - Précision des résultats	55
C - Influence de la présence d'antimoine sur $\Delta S \frac{\text{Sn}}{\text{Pb}}$	56
et influence de la présence d'étain sur $\Delta S \frac{\text{Sb}}{\text{Pb}}$	56

CHAPITRE V

MELANGES TERNAIRES D'OXYDES - SnO_2 - PbO - Sb_2O_3

A - Détermination du facteur analytique ΔS	60
B - Précision des résultats	64
C - Influence de la présence d'antimoine sur $\Delta S \frac{\text{Sn}}{\text{Pb}}$	65
et influence de la présence d'étain sur $\Delta S \frac{\text{Sb}}{\text{Pb}}$	65

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE L'ETAT PHYSIQUE DES OXYDES METALLIQUES SUR LE RAPPORT DES INTENSITES DES RAIES DE DEUX ELEMENTS	70
---	----

CHAPITRE VII

UTILISATION DE L'ARC CONTINU POUR LE DOSAGE DES ALLIAGES $\text{Sn} - \text{Pb}$ à L'ETAT D'OXYDES	76
CONCLUSION	79
BIBLIOGRAPHIE	81

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ABONDANCE RELATIVE des ÉLÉMENTS dans l'UNIVERS

Vu :

Les Membres du Jury

MM. DEJARDIN

^
PARIS

JANIN

RICARD

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 25 NOVEMBRE 1960

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

LMD
99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt légal - Février 1962

